

TI **Thermal transfer material with high-density and free of image blur**
IN Yokoyama, Shigeki; Tanaka, Mitsugi; Tateishi, Tomoyoshi; Usui,
Hideo

PA Fuji Photo Film Co Ltd, Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 35 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 07132685	A2	19950523	JP 1993-282790	19931111
PRAI	JP 1993-282790		19931111		

AB **The title thermal transfer material is made of a dye giving layer-bearing dye giving material and a image receiving layer-bearing image receiving material, wherein the dye giving layer and image receiving layer contains a diene(or dienophile)-contg. dye and a dienophile(or diene)-contg. polymer, resp.**

CN Poly[oxy-1,2-ethanediyl[[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)ethyl]imino]-1,2-ethanediylloxycarbonylimino-1,3-phenyleneiminocarbonyl]
(9CI) (CA INDEX NAME)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-132685

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/38		9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	1 0 1 K
		9121-2H		1 0 1 H

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平5-282790

(22) 出願日 平成5年(1993)11月11日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 横山 茂樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 田中 貢

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 立石 朋美

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱転写材料

(57) 【要約】

【目的】 高い転写濃度を与え、かつ画像ボケがなく、色移りのない転写画像を与える熱転写材料を提供する。

【構成】 支持体上に色素層を有する色素供与材料と支持体上に受像層を有する受像材料からなる熱転写材料であって、色素層中にジエン（又はジエノフィル）を有する色素を含有し、受像層中にジエノフィル（又はジエン）を有する高分子重合体を含有し、ジエン（又はジエノフィル）を有する色素が熱移行して受像層中のジエノフィル（又はジエン）を有する高分子重合体とディールス・アルダー反応を行なうことを特徴とする熱転写材料。

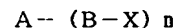
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に色素層を有する色素供与材料と支持体上に受像層を有する受像材料とからなる熱転写材料であって、(1) 該色素層中にジエンを有する色素を含有し、該受像層中にジェノフィルを有する高分子重合体を含有して成るか、又は (2) 該色素層中にジェノフィルを有する色素を含有し、該受像層中にジエンを有する高分子重合体を含有して成ることを特徴とする熱転写材料。

【請求項2】 請求項1において、ジエンを有する色素が一般式 (I) で表わされ、ジェノフィルを有する高分子重合体が一般式 (II) で表わされる重合単位を少なくとも一つ有する高分子重合体であることを特徴とする熱転写材料。

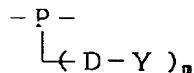
一般式 (I)



ここにAは色素本体部を表わし、Bは単結合又は2価の連結基を表わし、Xは $CR^1(R^2)=CR^3-CR^4=CR^5(R^6)$ を表わす。 $R^1 \sim R^6$ は水素原子又は非金属原子団を表わす。 R^1 と R^5 および/又は R^3 と R^4 および/又は R^1 と R^2 および/又は R^5 と R^6 および/又は R^1 と R^3 および/又は R^4 と R^5 とが互いに連結して炭素環又はヘテロ環を形成してもよい。Bとは $R^1 \sim R^6$ のいずれと結合してよく、又は $R^1 \sim R^6$ のいずれかに代って直接ジェノ骨格炭素原子と結合してもよい。 n は1~3の整数を表わす。

一般式 (II)

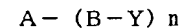
【化1】



ここに、Pは高分子重合体の主鎖を形成する重合単位を表わし、Dは単結合又は2価の連結基を表わし、Yは $CR^7(R^8)=CR^9(R^{10})$ 又は $CR^{11} \equiv CR^{12}$ を表わす。 $R^7 \sim R^{12}$ は水素原子又は非金属原子団を表わす。 R^7 と R^8 および/又は R^9 と R^{10} および/又は R^7 と R^9 および/又は R^8 と R^{10} 、又 R^{11} と R^{12} とは互いに連結して炭素環又はヘテロ環を形成してもよい。Dとは $R^7 \sim R^{12}$ のいずれを結合してよく、又は $R^7 \sim R^{12}$ のいずれかに代って直接ジェノフィル骨格炭素原子と結合してもよい。 m は1~2の整数を表わす。

【請求項3】 請求項1においてジェノフィルを有する色素が一般式 (III) で表わされ、ジエンを有する高分子重合体が一般式 (IV) で表わされる重合単位を少なくとも一つ有する高分子重合体であることを特徴とする熱転写材料。

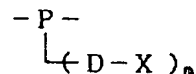
一般式 (III)



ここに、A、B、Y、 n は一般式 (I) および (II) で示したとおりである。一般式 (IV)

2

【化2】



ここに、P、D、X、 m は一般式 (I) および (II) で示したとおりである。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は色素供与材料と受像材料とからなる熱転写材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 カラーハードコピーに関する技術としては現在、熱転写法、電子写真法、インクジェット法等が精力的に検討されている。熱転写法は装置の保守や操作が容易で、装置および消耗品が安価なため、他の方式に比べて有利な点が多い。熱転写方式にはベースフィルム上に熱溶融性インク層を形成させた熱転写色素供与材料を熱ヘッドにより加熱して該インクを溶融し、熱転写受像材料上に記録する方式と、ベースフィルム上に熱移行性色素を含有する色素供与層を形成させた熱転写色素供与材料を熱ヘッドにより加熱して色素を熱転写受像材料上に熱移行転写させる方式とがあるが、後者の熱移行転写方式は熱ヘッドに加えるエネルギーを変えることにより、色素の転写量を変化させることができるため、階調記録が容易となり、高画質のフルカラー記録には特に有利である。

【0003】 上記熱移行転写方式で使用する色素は熱ヘッドの負担を小さくするため、また記録速度を上げるため、できるだけ熱移行しやすい色素が望ましいが、熱移行しやすい色素は、長期の保存中あるいは高温、高温の環境下において、受像層中で移動して画像の鮮鋭度が低下したり、接触物に移行し汚染したりして、転写後の記録の保存安定性に問題があり、これらを満足させる方法が待望されていた。

【0004】 これらの問題を解決するために熱反応による受像層中での色素の保存安定化を目的とした出願がなされてきているが、その中では特開昭60-260060号、同60-260381号および同60-260391号が優れている。しかしながらこれらにしても色素の受像層中の保存安定性が充分ではない、転写濃度が出にくい、色素供与層中での保存安定性が充分ではない、受像層の白地が経時により酸化着色しやすい、素材安全性上の問題がある等の欠陥を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の欠陥を克服した色素供与材料と受像材料とからなる新規な熱転写材料を提供することを目的とするものである。

【0006】

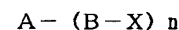
【課題を解決するための手段】 本発明の上記の目的は、支持体上に色素層を有する色素供与材料と、支持体上に

3

受像層を有する受像材料とからなる熱転写材料であり、色素層中にジエンを有する色素を含有し、受像層中にジエノフィルを有する高分子重合体を含有し、ジエンを有する色素が熱移行して、受像層中のジエノフィルを有する高分子重合体とディールス・アルダー反応を行なう、又は色素層中にジエノフィルを有する色素を含有し、受像層中にジエンを有する高分子重合体を含有し、ジエノフィルを有する色素が熱移行して受像層中のジエンを有する重合体とディールス・アルダー反応を行なうことを特徴とする熱転写材料によって達成された。本発明におけるディールス・アルダー反応は熱転写時の温度が高い時に進行することが好ましいが、転写後、経時により室温下進行してもよい。本発明に用いられるジエン部およびジエノフィル部は公知のディールス・アルダー反応に用いられるもの、例えばDienes in the Diels-Alder Reaction (Francesco Fringuelli, Aldo Taticchi 著、1990年 John Wiley & Sons, Inc 出版)、Organic Reactions vol 4 p.1~173、同vol 5 p.136~192などに記載されているものが何れも使用可能である。

【0007】上記熱転写材料における好ましい態様の一つはジエンを有する色素が一般式(I)で表わされ、ジエノフィルを有する高分子重合体が一般式(II)で表わされ重合単位を少なくとも一つ有する高分子重合体であるものである。

一般式(I)

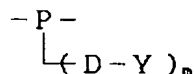


ここでAは色素本体部を表わし、Bは単結合又は2価の連結基を表わし、Xは $CR^1(R^2)=CR^3-CR^4=CR^5(R^6)$ を表わす。ここで $R^1 \sim R^6$ は水素原子又は非金属原子団を表わす。 R^1 と R^5 および/又は R^3 と R^4 および/又は R^1 と R^2 および/又は R^3 と R^4 および/又は R^1 と R^2 および/又は R^5 と R^6 および/又は R^1 と R^3 および/又は R^4 と R^5 とが互いに連結して炭素環又はヘテロ環を形成してもよい。Bとは $R^1 \sim R^6$ のいずれれと結合してよく、又は $R^1 \sim R^6$ のいずれかに代って直接ジエン骨格と結合してもよい。その中でもBと R^1 又は R^2 との結合が特に好ましい。 n は1~3の整数を表わす。

一般式(II)

【0008】

【化3】



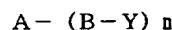
【0009】ここに、Pは高分子重合体の主鎖を形成する重合単位を表わし、Dは単結合又は2価の連結基を表わし、Yは $CR^7(R^8)=CR^9(R^{10})$ 又は $CR^{11} \equiv CR^{12}$ を表わす。 $R^7 \sim R^{12}$ は水素原子又は非金属原子団を表わす。 R^7 と R^8 および/又は R^9 と R^{10} および/又

4

は R^7 と R^9 および/又は R^8 と R^{10} 、又 R^{11} と R^{12} とは互いに連結して炭素環又はヘテロ環を形成してもよい。Dとは $R^7 \sim R^{12}$ のいずれれと結合してよく、又は $R^7 \sim R^{12}$ のいずれかに代って直接ジエノフィル骨格と結合してもよい。 m は1~2の整数を表わす。

【0010】好ましい態様の他の一つはジエノフィルを有する色素が一般式(III)で表わされ、ジエンを有する高分子重合体が一般式(IV)で表わされる重合単位を少なくとも一つ有する高分子重合体であるものである。

10 一般式(III)

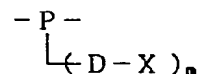


ここに、A、B、Y、 n は一般式(I)および(II)で示したとおりである。

一般式(IV)

【0011】

【化4】



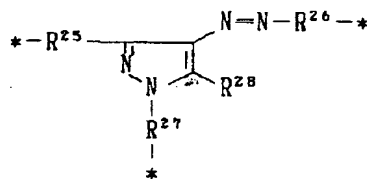
20 【0012】ここに、P、D、X、 m は一般式(I)および(II)で示したとおりである。

【0013】一般式(I)又は(III)においてAは色素本体部を表わし、公知の色素より任意に選択することができる。例えばアゾ系、アゾメチン系、アントラキノ系、ナフトキノ系、メチン系、キノフタロン系などの公知の色素より任意に選択することができる。Aで表わされるアゾ系色素としては例えば一般式(VI)で表わされるもの、

一般式(VI)

30 【0014】

【化5】



【0015】(式中、 R^{25} は水素原子又は非金属原子団を表わし、 R^{26} はアリール基又はヘテリル基を表わし、 R^{27} は水素原子、アルキル基又はアリール基、ヘテリル基を表わし、 R^{28} はアルキル置換されてもよいアミノ基又は水酸基を表わす。これらの具体例は特開平1-225592号、同2-24191号、特開昭63-111094号、同63-122594号、同63-182191号、同63-182190号等に記載されている。また式中、*は色素本体部Aと連結基Bとが結合可能な箇所を表わし、連結基Bは*印の付いた何れか一箇所と結合する)(以下、*印は上記色素の場合と同じ意味を表わすものとする。)

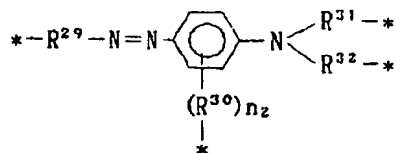
40 一般式(VII)で表わされるもの、

5

一般式(VII)

【0016】

【化6】



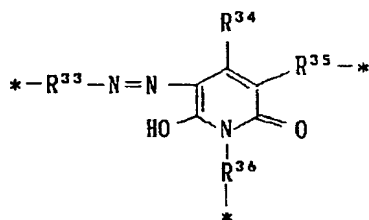
【0017】(式中、 R^{29} はヘテリル基又はアリール基を表わし、 R^{30} は水素原子又は非金属原子団を表わし、 R^{31} 、 R^{32} は水素原子、アルキル基又はアリール基を表わし、 n_2 は1~4の整数を表わす。これらの具体例は特開昭62-55194号、同62-211190号、特開平3-205189号などに記載されている。Bとの結合は $R^{29} \sim R^{32}$ いずれとでもよいが特に R^{29} 、 R^{31} とが好ましい。)

一般式(VIII)で表わされるもの等が挙げられる。

一般式(VIII)

【0018】

【化7】



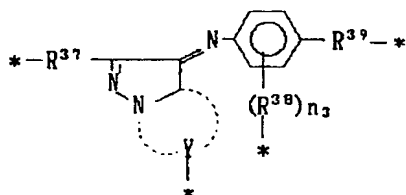
【0019】(式中、 R^{33} はアリール基又はヘテリル基を表わし、 R^{34} はアルキル基を表わし、 R^{35} はシアノ基、カルバモイル基、アシル基を表わし、 R^{36} はアルキル基を表わす。これらの具体例は特開昭61-244595号、同62-290583号、特開平3-88851号などに記載されている。Bとの結合は $R^{33} \sim R^{36}$ いずれとでもよいが特に R^{33} とが好ましい。)

【0020】Aで表わされるアゾメチン系色素としては例えば一般式(IX)で表わされるもの、

一般式(IX)

【0021】

【化8】



【0022】(式中 R^{37} 、 R^{38} は水素原子又は非金属原子団を表わし、 R^{39} はアルキル基又はアリール基で置換されてもよいアミノ基又は水酸基を表わし、Yは含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、

6

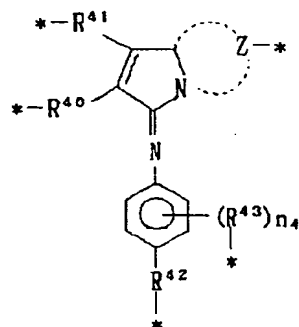
n_3 は1~4の整数を表わす。これらの具体例は特開昭64-63194号、特開平2-208094号、特開平3-205189号、特開平2-265791号、特開平2-310087号、特開平2-53866号などに記載されている。Bとの結合は R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、Yいずれとでもよいが特に R^{39} のアルキルアミノ基又はYとが好ましい。)

一般式(X)で表わされるもの、

一般式(X)

【0023】

【化9】



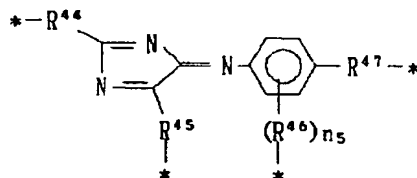
【0024】(式中 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{43} は水素原子又は非金属原子団を表わし、 R^{42} はアルキル基又はアリール基により置換されてもよいアミノ基又は水酸基を表わし、Zは含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、 n_4 は1~4の整数を表わす。これらの具体例は特開平2-330774号、同3-162325号などに記載されている。Bとの結合は $R^{40} \sim R^{43}$ 、Zいずれとでもよいが特に R^{42} のアルキルアミノ基、 R^{41} 又はZとが好ましい。)

一般式(XI)で表わされるもの、

一般式(XI)

【0025】

【化10】



【0026】(式中 R^{44} 、 R^{45} は非金属原子団を表わし、 R^{46} は水素原子又は非金属原子団を表わし、 R^{47} はアルキル基又はアリール基により置換されてもよいアミノ基又は水酸基を表わし、 n_5 は1~4の整数を表わす。これらの具体例は特開平2-155693号、同1-110565号、同2-668号、同2-28264号、同2-53865号、同2-53866号、EP436736A1号などに記載されている。Bとの結合は $R^{44} \sim R^{47}$ いずれとでもよいが特に R^{47} のアルキルアミ

7

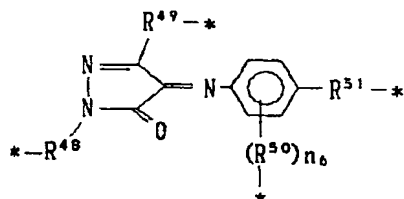
ノ基とが好ましい。

一般式(XII)で表わされるもの、

一般式(XII)

【0027】

【化11】



【0028】(式中 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} は水素原子又は非金属原子団を表わし、 R^{51} はアルキル基又はアリール基により置換されてもよいアミノ基又は水酸基を表わし、 n_6 は1~4の整数を表わす。これらの具体例は特開昭63-205288号などに記載されている。Bとの結合は R^{48} ~ R^{51} いずれとでもよいが特に R^{51} のアルキルアミノ基、又は R^{48} とが好ましい。)

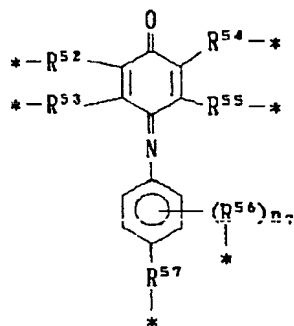
一般式(XIII)又は(XIV)で表わされるもの、

一般式(XIII)、一般式(XIV)

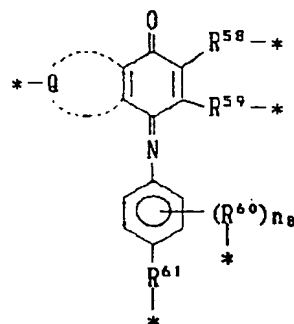
【0029】

【化12】

(XIII)



(XIV)



【0030】(式中 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} は水素原子又は非金属原子団を表わし、 R^{57} 、 R^{61} はアルキル基又はアリール基により置換されてもよいアミノ基又は水酸基を表わし、 Q は炭素環又は含ヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、 n_7 、 n_8 は1~4の整数を表わす。これらの具体

8

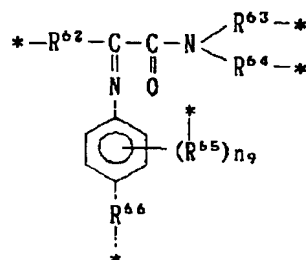
例は特開昭61-22993号、同61-31292号、同61-35994号、同61-57651号、同62-191191号、同64-20194号、特開平2-98492号などに記載されている。Bとの結合は R^{52} ~ R^{61} 、 Q いずれとでもよいが特に R^{57} 、 R^{61} のアルキルアミノ基、又は R^{54} 又は R^{58} とが好ましい。)

一般式(XV)で表わされるもの、

一般式(XV)

【0031】

10 【化13】



20 【0032】(式中 R^{62} はアシル基又はカルバモイル基を表わし、 R^{63} 、 R^{64} は水素原子又はアルキル基又はアリール基を表わし、 R^{65} は水素原子又は非金属原子団を表わし、 R^{66} はアルキル基又はアリール基により置換されてもよいアミノ基又は水酸基を表わし、 n_9 は1~4の整数を表わす。これらの具体例は特開平1-176590号、同1-176589号、同1-176591号、同3-92386号、特願平3-170310号などに記載されている。Bとの結合は R^{62} ~ R^{66} いずれとでもよいが特に R^{66} のアルキルアミノ基又は R^{63} とが好ましい。)

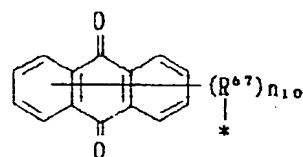
30

【0033】Aで表わされるアントラキノ系色素としては例えば一般式(XVI)で表わされるもの、

一般式(XVI)

【0034】

【化14】



40

【0035】(式中 R^{67} は水素原子又は非金属原子団を表わし、 n_{10} は1~6の整数を表わす。これらの具体例は特開昭59-227948号、同63-249694号、同63-15790号、同61-255897号、同60-151097号、EP-365392号、特開平3-120096号、同1-135690号、同1-183584号などに記載されている。Bとの結合は R^{67} のいずれとでもよいが特に1位又は4位の R^{67} とが好ましい。)

50

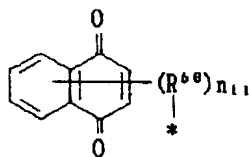
9

【0036】Aで表わされるナフトキノン系色素としては例えば一般式(XVII)で表わされるもの、

一般式(XVII)

【0037】

【化15】



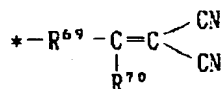
【0038】(式中R⁶⁸は水素原子又は非金属原子団を表わし、n₁₁は1~4の整数を表わす。これらの具体例は特開昭60-151098号などに記載されている。Bとの結合はR⁶⁸のいずれとでもよいが特に5位のR⁶⁸とが好ましい。)

【0039】Aで表わされるメチン系色素としては例えば一般式(XVIII)で表わされるもの、

一般式(XVIII)

【0040】

【化16】



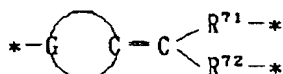
【0041】(式中R⁶⁹はアリール基又はヘテロ環基を表わし、R⁷⁰は水素原子又はシアノ基を表わす。これらの具体例は特開昭64-47587号、同60-239290号、同60-28451号、同62-196186号、同60-53564号、同60-31563号、同63-141799号、特開平2-579号、同3-230994号、特開昭61-163895号、特開平3-197185号などに記載されている。Bとの結合はR⁶⁹とである。)

一般式(XIX)で表わされるもの、

一般式(XIX)

【0042】

【化17】



【0043】(式中R⁷¹は水素原子又は非金属原子団を表わし、R⁷²はシアノ基、アリール基、ヘテロ環基又は置換ビニル基を表わし、Gはヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。これらの具体例は特開平2-6559号、同2-3450号、同2-208093号、同2-215595号、同2-215594号、特開昭63-74685号、同63-74688号、特開平2-258298号、特開昭64-42286号、同60-156760号、同64-42286号、同62-273265号、同62-220557号、特開平 50

10

2-175294号、同3-49993号、同1-196396号、同1-196395号などに記載されている。Bとの結合はR⁷¹、R⁷²、Gいずれとでもよいが特にGとが好ましい。)

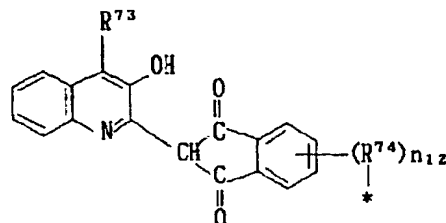
【0044】Aで表わされるキノフタロン系色素としては例えば一般式(XX)で表わされるもの、

一般式(XX)

【0045】

【化18】

10



20

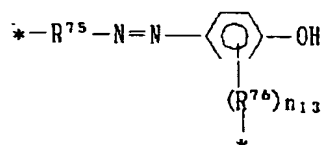
【0046】(式中R⁷³は水素原子又はハロゲン原子を表わし、R⁷⁴は水素原子又は非金属原子団を表わし、n₁₂は1~4の整数を表わす。これらの具体例としては、特開昭60-53565号、同63-189289号、同63-182193号などに記載されている。Bとの結合はR⁷⁴とである)などが挙げられる。

【0047】Aで表わされる上記以外の色素を以下に記す。

一般式(XXI)

【0048】

【化19】



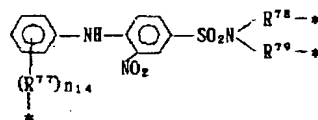
30

【0049】(式中、R⁷⁵はヘテリル基又はアリール基を表わし、R⁷⁶は水素原子又は非金属原子団を表わし、n₁₃は1~4の整数を表わす。)

【0050】一般式(XXII)

【0051】

【化20】



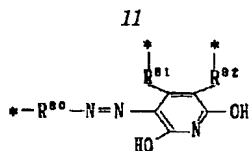
40

【0052】(式中、R⁷⁷は水素原子又は非金属原子団を表わし、R⁷⁸、R⁷⁹は水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし、n₁₄は1~4の整数を表わす。)

【0053】一般式(XXIII)

【0054】

【化21】

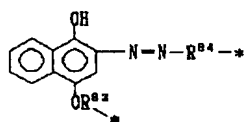


【0055】(式中、 R^{80} はヘテリル基又はアリール基を表わし、 R^{81} 、 R^{82} は水素原子又は非金属原子団を表わす。)

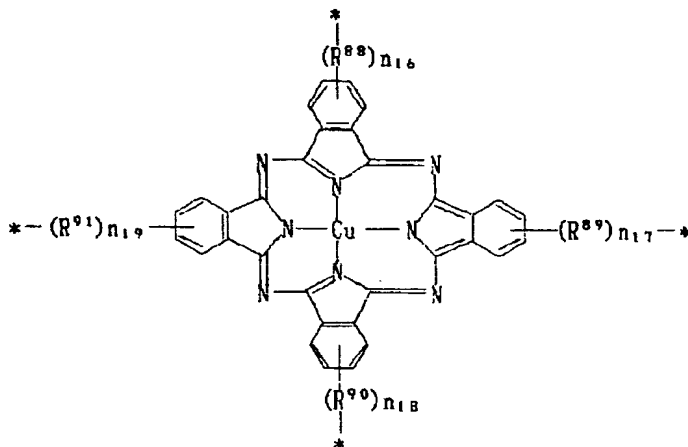
【0056】一般式(XXIV)

【0057】

【化22】



【0058】(式中、 R^{83} は水素原子又は非金属原子団*)



【0064】(式中、 $R^{88} \sim R^{91}$ は水素原子又は非金属原子団を表わし、 $n_{17} \sim n_{20}$ は1~4の整数を表わす。)

【0065】一般式(1)~(IV)のB又はDは、単結※

*-(Z¹-L)-, -Z²-**

一般式(XXVII)において、*はA又はPと結合する位置

を、**はX又はYと結合する位置を表わし、Z¹、Z²

は各々独立に単結合、-NH-、-O-、-S-、-CO-

-、-SO₂-、-OCO-、-COO-、-NHCO-

-、-CONH-、-SO₂NH-、-NHCO₂-、-SO₂O-

-、-OSO₂-、-OCOO-、-OCONH-

-、-NHCOO-、-NHCONH-、-NHCO₂NH-

-、-OCOS-、-SCOO-、-OSO₂NH-

又は-NHSO₂O-を表わす。Lは単結合、アルキレン基(炭素数1~6)、アリーレン基(例

えばo-フェニレン、p-フェニレン)、シクロアルキレン基(例えば1,4-シクロヘキシル)

基(例えば1,4-シクロヘキシル)、2価のヘテロ環基(例えばピロリジン、ピペリジン、モルホリ

ン、ピペラジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、

50

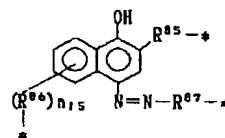
12

*を表わし、 R^{84} はヘテリル基又はアリール基を表わす。)

【0059】一般式(XXV)

【0060】

【化23】



10

【0061】(式中、 R^{85} 、 R^{86} は水素原子又は非金属原子団を表わし、 R^{87} はヘテリル基又はアリール基を表わし、 n_{15} は1~4の整数を表わす。)

【0062】一般式(XXVI)

【0063】

【化24】

※合、もしくは色素本体A又は高分子重合体主鎖の重合単位PとX又はYとを連結する2価の連結基であり、好ましくは一般式(XXVII)で表わされる。

(XXVII)

スクシンイミド、フタルイミド、オキサゾリジン-2,

4-ジオン、イミダゾリジン-2,4-ジオン、1,

2,4-トリアゾリジン-3,5-ジオン、ピリジン、チ

オフェン)を表わし、さらにはこれらの基を複合した連

結基であってもよい。rは0または1~3の整数を表わ

す。

【0066】B又はDはさらに好ましくは単結合または

以下の連結基が具体例として挙げられる。

*-CH₂-**、*-C₂H₄-**、*-(C

H₂)₃-**

*-C₂H₄OC₂H₄-**、*-NHCONH-*

*, *-NHCO-***-CONH-**, *-CO

***, *-CONHCH₂-**, *-SO₂-**

*, *-C₂H₄NHCO-**, *-CH₂CONH

***-NHCH₂CH₂OCO-**, *-NH-

13

*, *-O-*, *-S-*, *-OCO-*,
*, *-COO-*, *-SO₂NH-*, *-NH
HSO₂-*, *-OCONH-*, *-NHCO
O-*, *-C₂H₄-CO-*

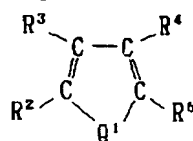
【0067】一般式(I)又は(IV)のXはCR¹(R²)=CR³-CR⁴=CR⁵(R⁶)であり、R¹~R⁶は水素原子、アルキル基(炭素数1~10。置換基を有するものを含む。例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル);アルコキシ基(炭素数1~10。置換基を有するものを含む。例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ);ハロゲン原子;アシルアミノ基[炭素数1~10のアルキルカルボニルアミノ基(置換基を有するものを含む。例えばホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、イソブチルアミノ、ヘキサヒドロベンゾイルアミノ、ピバロイルアミノ、トリフルオロアセチルアミノ、ヘプタフルオロブチルアミノ、クロロプロピオニルアミノ、シアノアセチルアミノ、フェノキシアセチルアミノ)、炭素数7~15のアリールカルボニルアミノ基(置換基を有するものを含む。例えばベンゾイルアミノ、p-トルイルアミノ、ペンタフルオロベンゾイルアミノ、o-フルオロベンゾイルアミノ、m-メトキシベンゾイルアミノ、p-トリフルオロメチルベンゾイルアミノ、2,4-ジクロロベンゾイルアミノ、p-メトキシカルボニルベンゾイルアミノ、1-ナフトイルアミノ)、炭素数2~15のヘテリルカルボニルアミノ基(置換基を有するものを含む。例えばピコリノイルアミノ、ニコチノイルアミノ、ピロール-2-カルボニルアミノ、チオフエン-2-カルボニルアミノ、フロイルアミノ、ピペリジン-4-カルボニルアミノ)];アルコキシカルボニル基(炭素数2~10。置換基を有するものを含む。例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル);シアノ基;アルコキシカルボニルアミノ基(炭素数2~10。置換基を有するものを含む。例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、イソプロポキシカルボニルアミノ、メトキシエトキシカルボニルアミノ、N-メチルメトキシカルボニルアミノ);アミノカルボニルアミノ基(炭素数1~10。置換基を有するものを含む。例えばメチルアミノカルボニルアミノ、ジメチルアミノカルボニルアミノ、ブチルアミノカルボニルアミノ);スルホニルアミノ基(炭素数1~10。メタンスルホニルアミノ、エタンスルホニルアミノ、N-メチルメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ);カルバモイル基[炭素数1~10のアルキルカルバモイル基(置換基を有するものを含む。例えばメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、イソプロピルカルバモイル、t-ブチルカルバモイル、シクロペンチルカルバモイル、シクロヘキシルカルバモイル、メトキシエチルカルバモイル、クロロエチルカルバモイル、シアノエチルカルバモイル、エチルシ

14

アノエチルカルバモイル、ベンジルカルバモイル、エトキシカルボニルメチルカルバモイル、フルフリルカルバモイル、テトラヒドロフルフリルカルバモイル、フェノキシメチルカルバモイル)、炭素数7~15のアリールカルバモイル基(置換基を有するものを含む。例えばフェニルカルバモイル、p-トルイルカルバモイル、m-メトキシフェニルカルバモイル、4,5-ジクロロフェニルカルバモイル、p-シアノフェニルカルバモイル、p-アセチルアミノフェニルカルバモイル、p-メトキシカルボニルフェニルカルバモイル、m-トリフルオロメチルフェニルカルバモイル、o-フルオロフェニルカルバモイル、1-ナフチルカルバモイル)、炭素数3~15のヘテリルカルバモイル基(置換基を有するものを含む。例えば、2-ピリジルカルバモイル、3-ピリジルカルバモイル、4-ピリジルカルバモイル、2-チアゾリルカルバモイル、2-ベンズチアゾリルカルバモイル、2-(4-メチル)ピリジルカルバモイル、2-(5-メチル)1,3,4-チアジアゾリルカルバモイル)];スルファモイル基(炭素数0~10。例えばメチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、ブチルスルファモイル、フェニルスルファモイル);アシル基[炭素数1~10のアルキルカルボニル基(置換基を有するものを含む。例えばホルミル、アセチル、プロピオニル、ヘキサヒドロベンゾイル、ピバロイル、トリフルオロアセチル、ヘプタフルオロブチル、クロロプロピオニル、シアノアセチル、フェノキシアセチル)、炭素数7~15のアリールカルボニル基(置換基を有するものを含む。例えばベンゾイル、p-トルイル、ペンタフルオロベンゾイル、o-フルオロベンゾイル、m-メトキシベンゾイル、p-トリフルオロメチルベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイル、p-メトキシカルボニルベンゾイル、1-ナフトイル)、炭素数1~10のアルキルチオ基(置換基を有するものを含む。例えばメチルチオ、エチルチオ)、炭素数6~15のアリールチオ基(置換基を有するものを含む。例えばフェニルチオ)、または炭素数2~15のジアルキルアミノ基(例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ)を表わす。R¹~R⁶のなかで好ましいものは水素原子、炭素数1~3のアルキル基、又は炭素数1~3のアルコキシ基である。R¹とR⁵とが互いに連結して炭素環又はヘテロ環を形成するものも好ましい。特に好ましいものを一般式(XXVIII)で表わす。

【0068】

【化25】



(XXVIII)

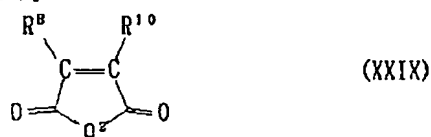
15

【0069】ここで $R^2 \sim R^6$ は上述と同意である。 Q^1 は $-CR^{92}$ (R^{93}) $-$, $-O-$, $-S-$, 又は $-NR^{94}-$ を表わす。 R^{92} 、 R^{93} は R^1 と同意であり、 R^{94} は水素原子、アルキル基(炭素数1~5)、アリール基(炭素数6~10)、アシル基(炭素数1~5)を表わす。B又はDとの結合は R^2 とが好ましい。 n および m は1が好ましい。

【0070】一般式(II)又は(III)のYはCR⁷ (R⁸) = CR⁹ (R¹⁰) 又はCR₁₁ ≡ CR¹²であり、好ましくは、CR⁷ (R⁸) = CR⁹ (R¹⁰) である。R⁷ ~ R¹²はR¹と同意である。R⁷ ~ R¹²で好ましいものは水素原子又は電子吸引力基(好ましくはハメットσ_p値が0.2以上)である。それらの例としてハロゲン原子、エステル基(炭素数2~40。置換基を有するものを含む。例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-オクタデシルオキシフェノキシカルボニル)、シアノ基、カルバモイル基(炭素数1~40。置換基を有するものを含む。例えばメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、シクロヘキシルカルバモイル、オクタデシルカルバモイル、ベンジルカルバモイル、フェニルカルバモイル、p-トルイルカルバモイル、4,5-ジクロロフェニルカルバモイル)、スルファモイル基(炭素数0~40。例えばメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル)、アシル基(炭素数1~40。例えばアセチル、フェノキシアセチル、ベンゾイル)、スルホニル基(炭素数1~40。例えばメチルスルホニル、オクチルスルホニル、フェニルスルホニル)又はニトロ基が挙げられる。R⁷とR⁹とが互いに連結して炭素環又はヘテロ環を形成するのも好ましい。特に好ましいものを一般式(XXIX)で表わす。

【0 0 7 1】

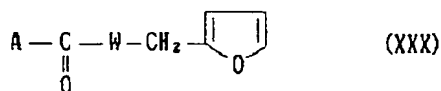
【化 2 6】



【0072】ここで R^9 、 R^{10} は上述と同意である。 Q^2 は $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^{95}-$ を表わす。 R^{95} は水素原子、アルキル基(炭素数1~40)、アリール基(炭素数6~50)を表わす。一般式(1)で表わされる色素のなかで特に好ましいものは一般式(XXX)で表わされる。

【0073】

【化27】



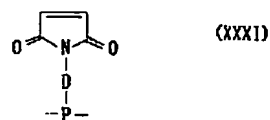
16

【0074】ここでAは上述と同意であり、Wは-NH-又は-O-である。

【0075】一般式(II)で表わされる重合単位において特に好ましくは一般式(XXXI)で表わされる。

【0076】

【化28】

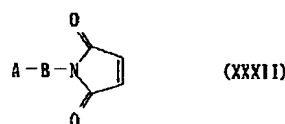


【0077】ここで、D、Pは既に示したとおりである。

【0078】一般式(III)で表わされる色素のなかで特に好ましいものは一般式(XXXII)で表わされる。

【0079】

【化29】

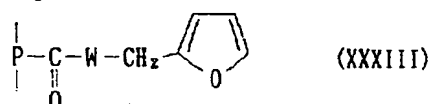


【0080】ここでA、Bは上述と同意である。

【0081】一般式(IV)で表わされる重合単位のなかで特に好ましいものは一般式(XXXIII)で表わされる。

【0082】

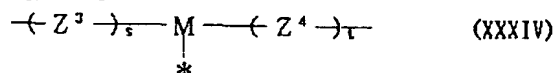
【化30】



【0083】ここでWは-NH-又は-O-であり、Pは既に示したとおりである。一般式(II)又は(IV)におけるPは高分子重合体の主鎖を形成する重合単位を表わし、好ましくは一般式(XXXIV)で表わされる。

【0084】

【化3 1】

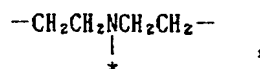
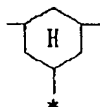
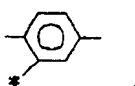
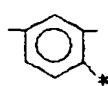
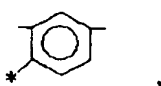
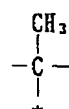
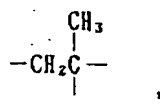
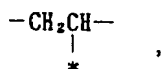


【0085】一般式(XXXIV)において、*はDと結合する位置を表わし、 Z^3 、 Z^4 は各々独立に単結合、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-OSO_2-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHSO_2NH-$ 、 $-OCOS-$ 、 $-SCOO-$ 、 $-OSO_2NH-$ 、 $-NHSO_2O-$

直鎖又は分枝アルキレン基（炭素数 1～6）、置換又は
50 無置換アリーレン基（例えば *o*-フェニレン、*p*-フェ

17

ニレン)、シクロアルキレン基(例えば1, 4-シクロヘキシレン)、2価のヘテロ環基(例えばピロリジン、ピペリジン、モルホリン、ピペラジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、スクシンイミド、フタルイミド、オキサゾリジン-2, 4-ジオン、イミダゾリジン-2, *



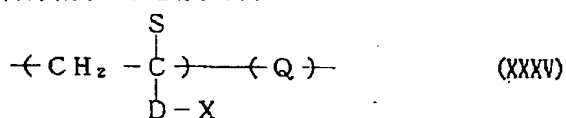
【0087】s、tはそれぞれ独立に0~3の整数を表わす。

【0088】本発明のジエノフィル又はジエンを有する高分子重合体は一般式(II)又は(IV)で表わされる重合単位のみからなるいわゆるホモポリマーでもよく、又、他の重合単位を併せ持ついわゆるコポリマーであってもよい。本発明のジエノフィル又はジエンを有する高※

※分子重合体は、好ましくはジエンを有する高分子重合体であり、更に好ましくは下記一般式(XXXV)で示されるエチレン性不飽和モノマーを重合した高分子重合体である。

【0089】

【化33】



【0090】ここに、Sは水素原子又はアルキル基であり、好ましくは水素原子又はメチル基である。D、Xは一般式(IV)で示したとおりであり、これらの好ましい例も前述したとおりである。Qは共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを共重合したモノマー単位を表わす。好ましくは、特開昭61-62033号の一般式(I)におけるAで表わされるモノマーであり、又、同号一般 40

式(I)におけるBで表わされる架橋モノマーと共重して架橋ラテックスとすることも好ましい。

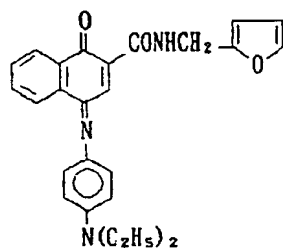
【0091】以下に本発明に用いられる一般式(I)で表わされる色素を示す。

【0092】

【化34】

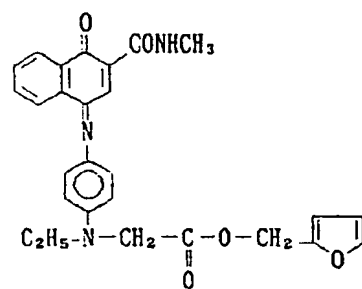
19

I-1

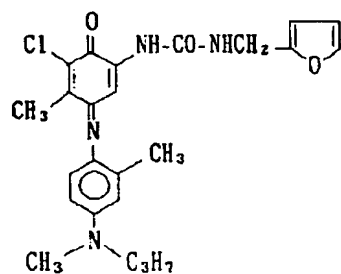


20

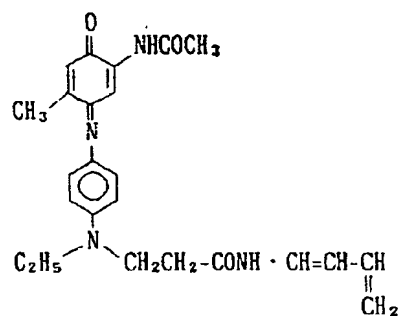
I-2



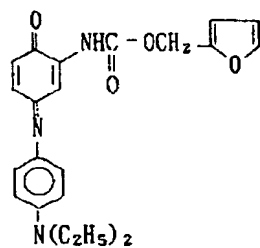
I-3



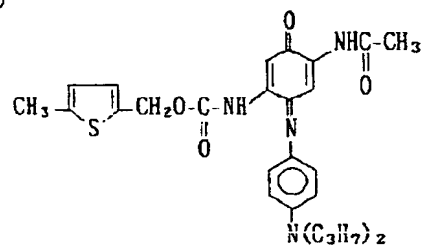
I-4



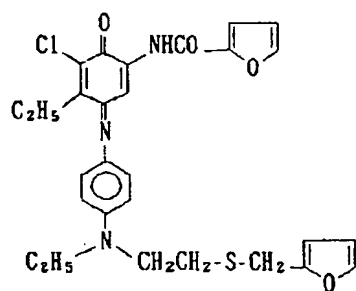
I-5



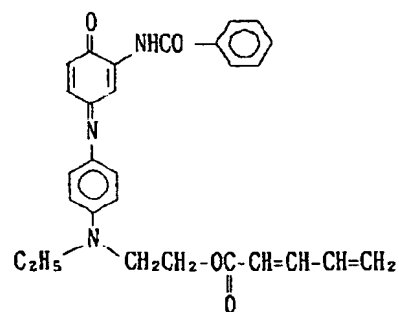
I-6



I-7



I-8



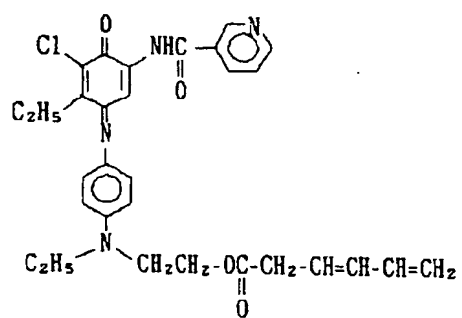
【0093】

【化35】

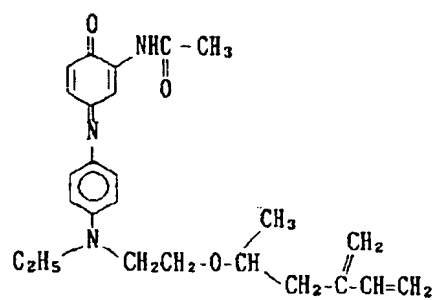
21

22

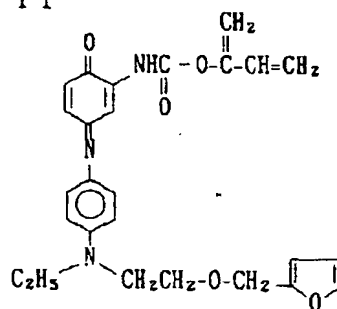
I - 9



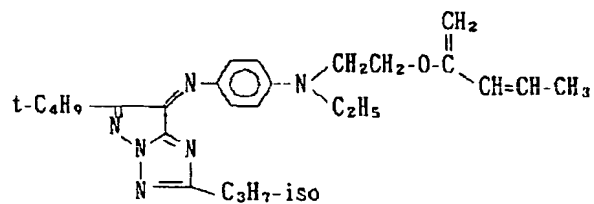
I - 10



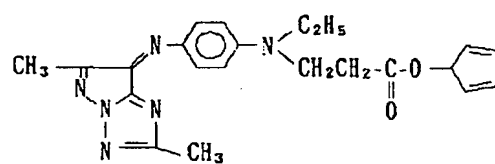
I - 11



I - 12



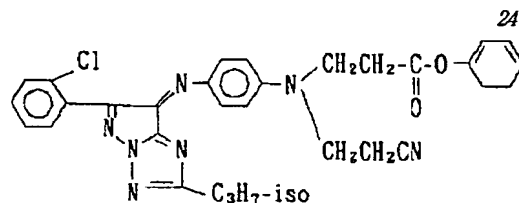
I - 13



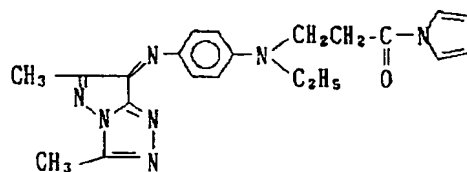
【0094】

【化36】

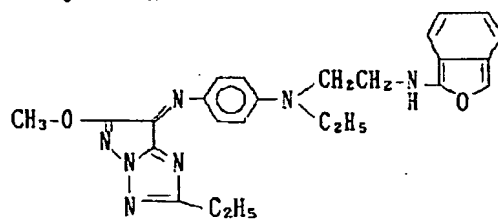
23
I-14



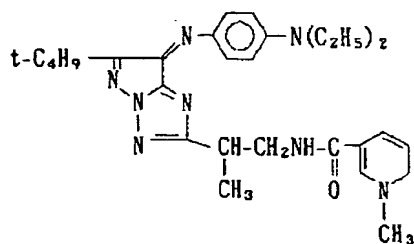
I-15



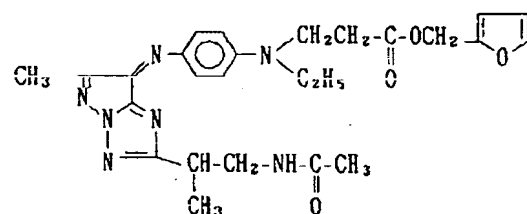
I-16



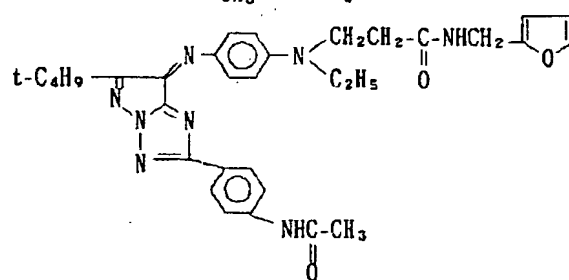
I-17



I-18



I-19



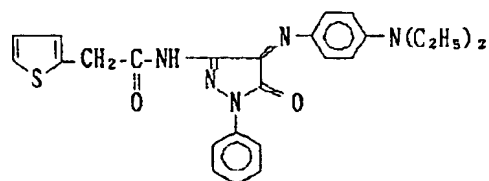
[0095]

[化37]

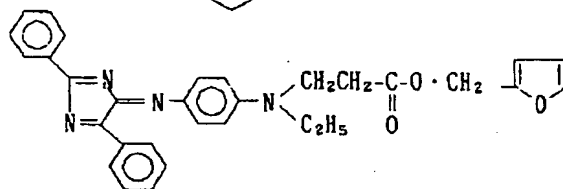
25

26

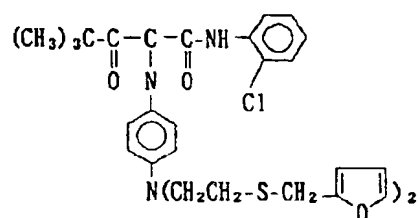
I - 2 0



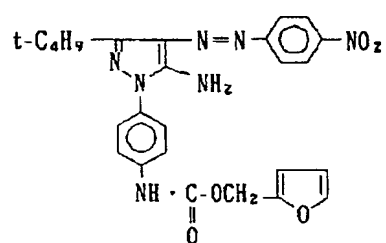
I - 2 1



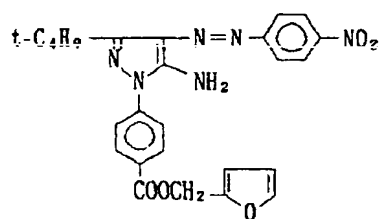
I - 2 2



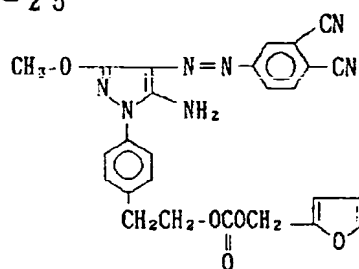
I - 2 3



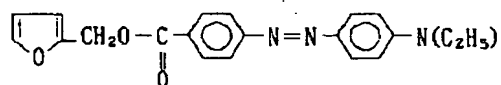
I - 2 4



I - 2 5



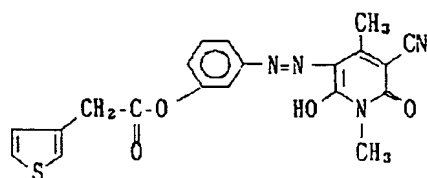
I - 2 6



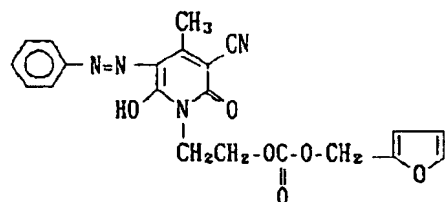
【0096】

【化38】

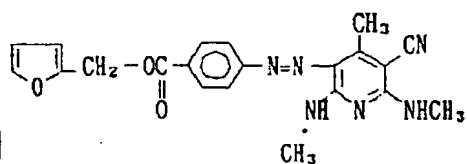
I-27



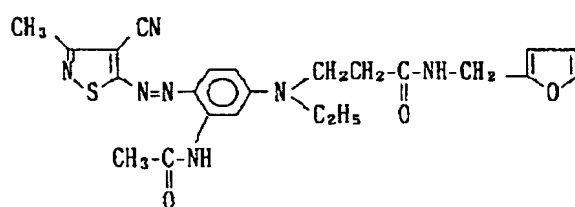
I-28



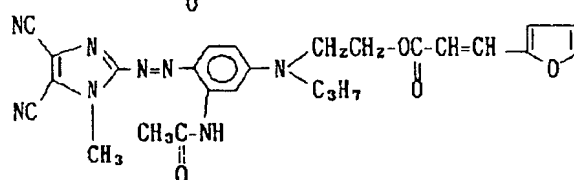
I-29



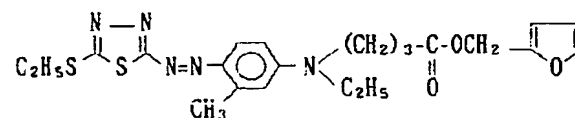
I-30



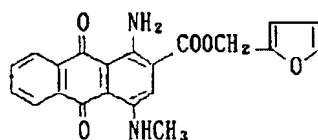
I-31



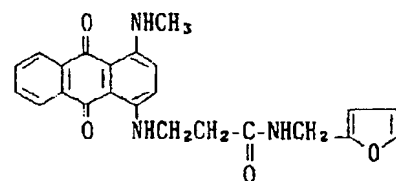
I-32



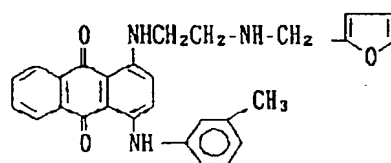
I-33



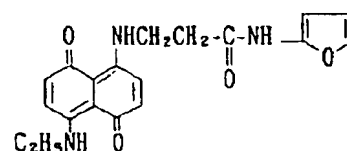
I-34



I-35



I-36



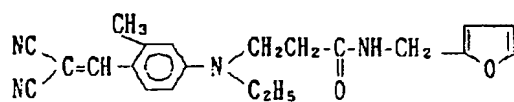
【0097】

【化39】

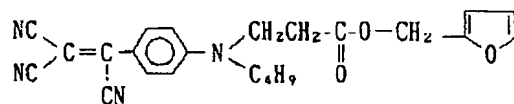
29

30

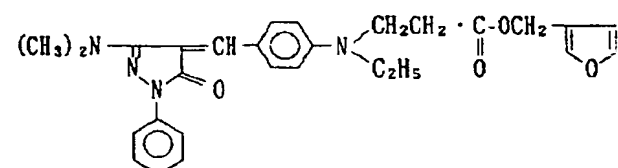
I-37



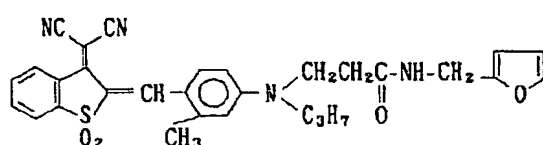
I-38



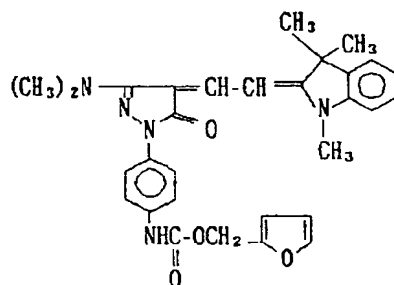
I-39



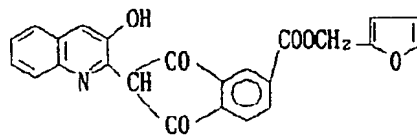
I-40



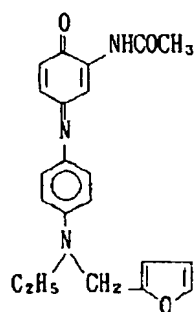
I-41



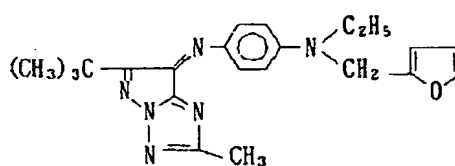
I-42



I-43



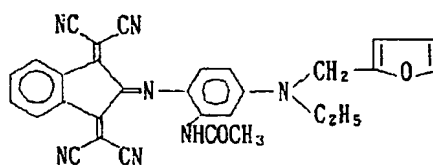
I-44



【0098】

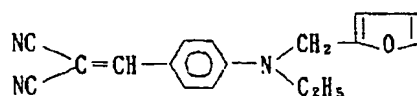
【化40】

31
I-45

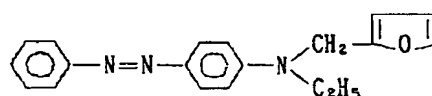


32

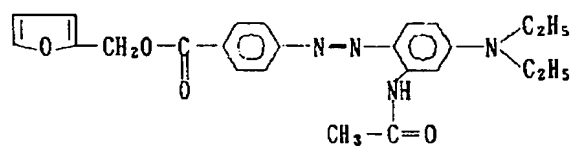
I-46



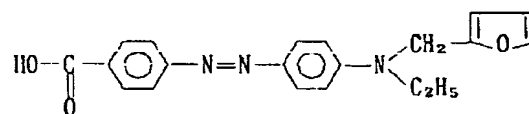
I-47



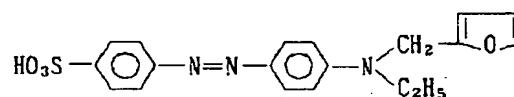
I-48



I-49



I-50



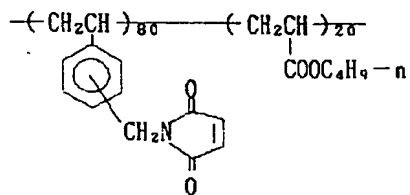
【0099】以下に本発明に用いられる一般式(II)で表わされる重合単位を少なくとも一つ有する高分子重合体の具体例を示す。

【0100】
【化41】

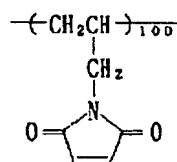
33

34

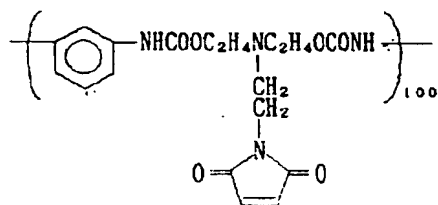
II-1



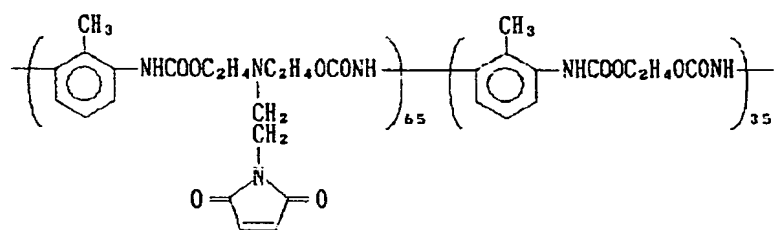
II-2



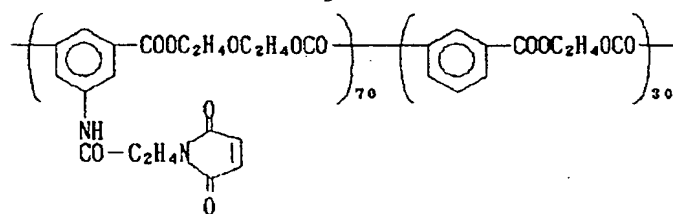
II-3



II-4



II-5

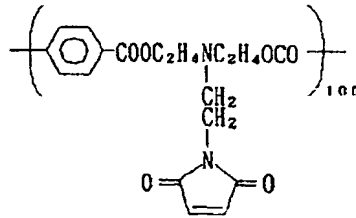


【0101】

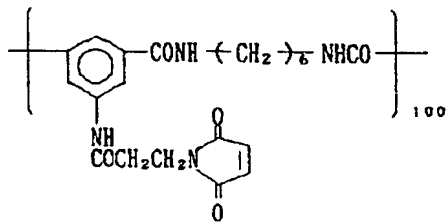
【化42】

35
II-6

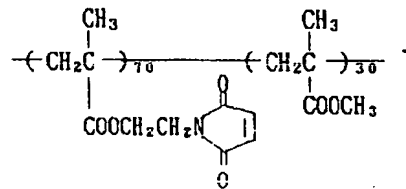
36



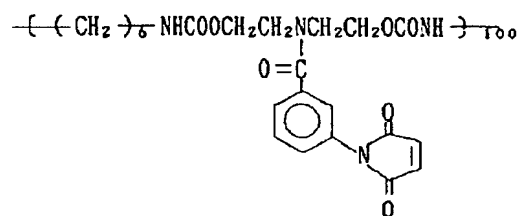
II-7



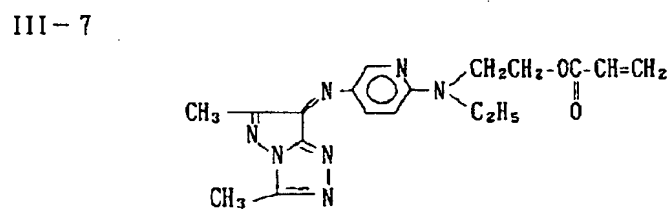
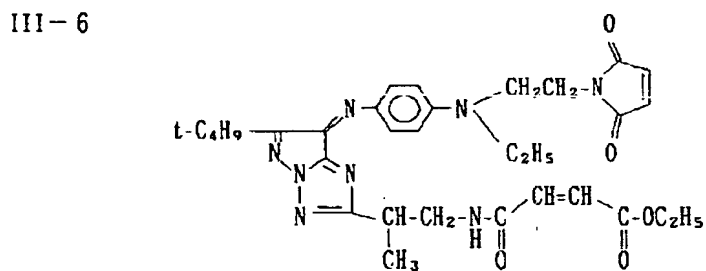
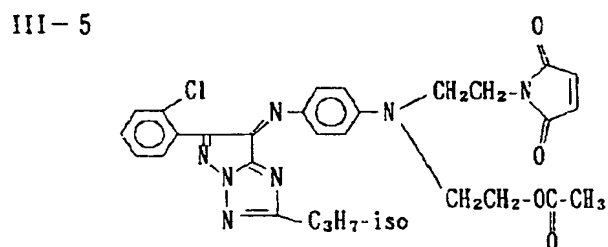
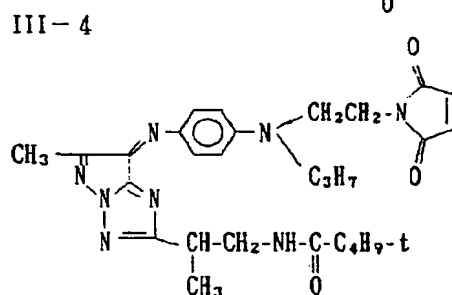
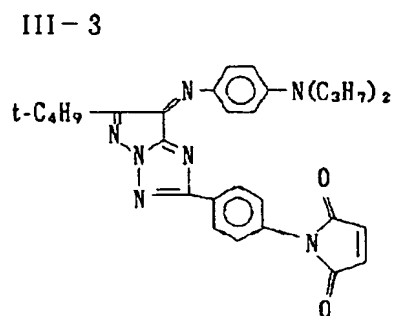
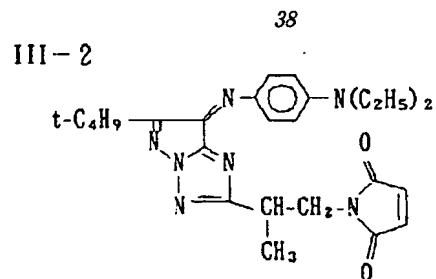
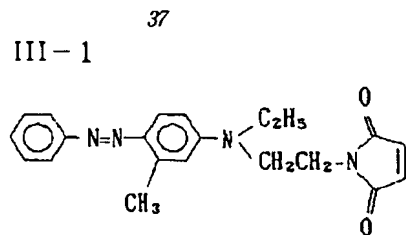
II-8



II-9



【0102】以下に本発明に用いられる一般式(III)で 40 【0103】
表わされる色素の具体例を示す。 【化43】



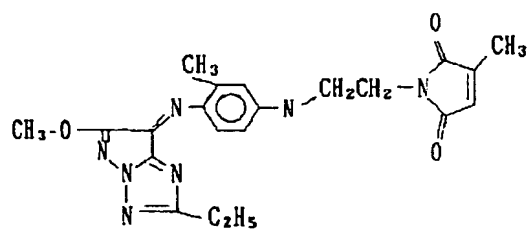
【0104】

【化44】

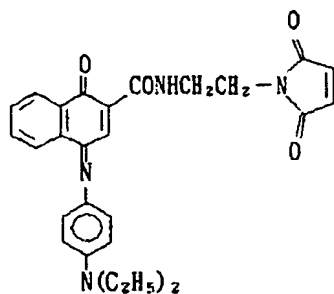
39

40

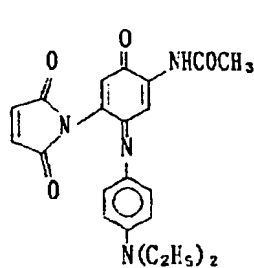
III-8



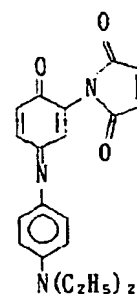
III-9



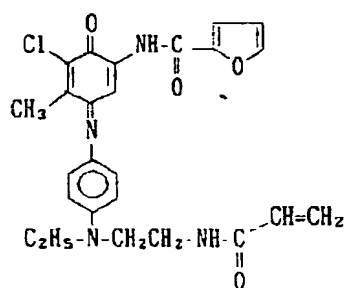
III-10



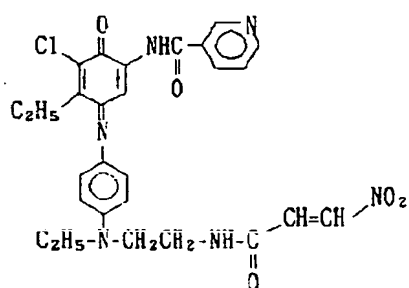
III-11



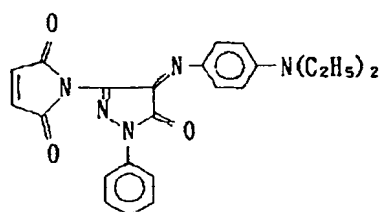
III-12



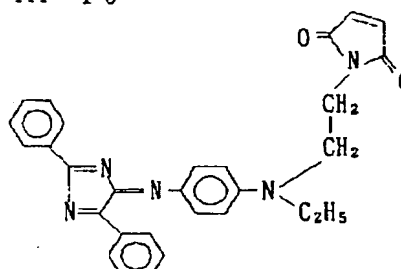
III-13



III-14



III-15



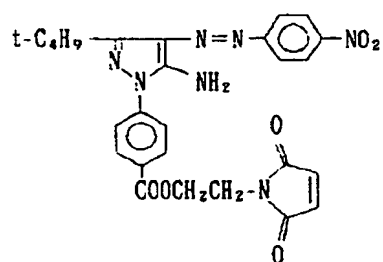
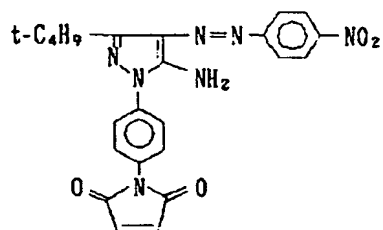
【0105】

【化45】

42

CC(C)(C)C(=O)C(Nc1ccccc1)C(=O)Nc2ccccc2Cl
CCN(Cc1ccccc1)CCOC(=O)C=Cc2ccccc2

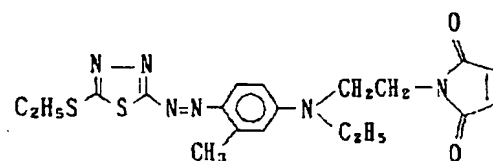
III-18

O=C1C=CC(=O)N(CCCNC(=O)c2ccc(/N=N/c3ccc(N(CC)CC)cc3)cc2)C1CCCC(=O)/C=C/C(=O)Oc1ccc(cc1)/N=N/c2c(C)c(C#N)c(=O)n2CCC1=C(C#N)N=C(S1)/N=N/c2ccc(cc2)N(CCC)CCN3C(=O)C=CC(=O)N3C(=O)CC(=O)NCC(=O)CCCN1C=NC2=C1C(=C(C=C2)C#N)N=N3C(=CC(=CC3C)C)N(C4CCCC4)C(=O)OCC=CC(=O)OC

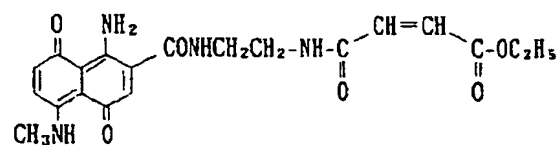
43

44

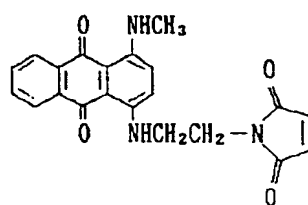
III-23



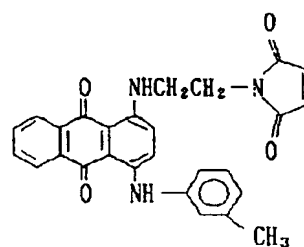
III-24



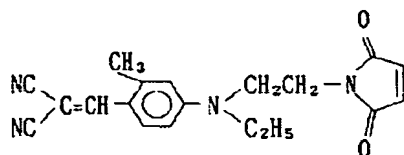
III-25



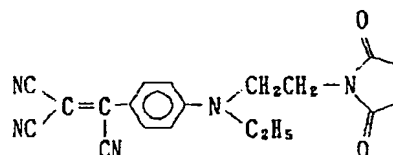
III-26



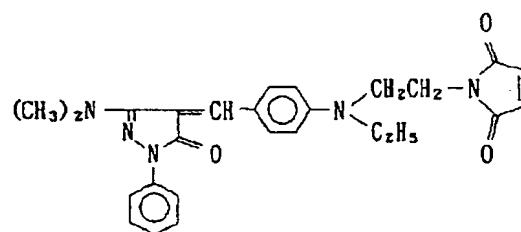
III-27



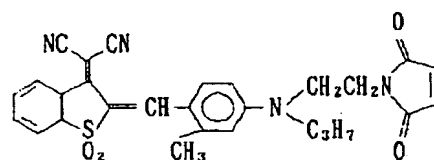
III-28



III-29



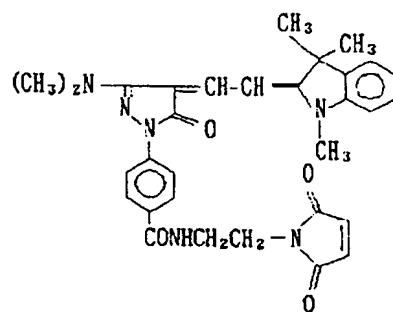
III-30



[0107]

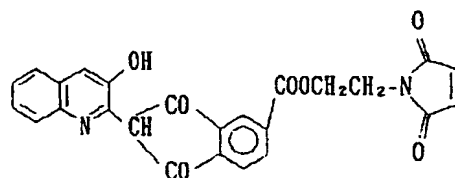
[化47]

45
III-31

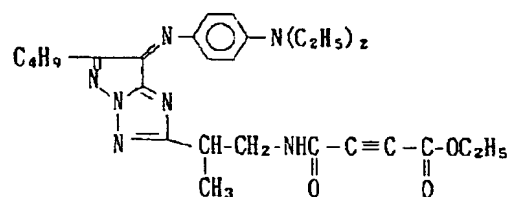


46

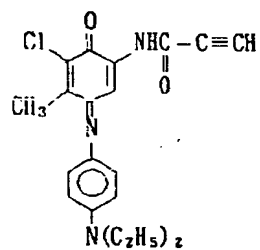
III-32



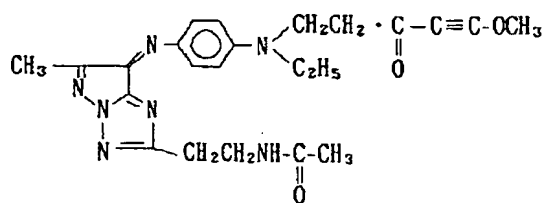
III-33



III-34



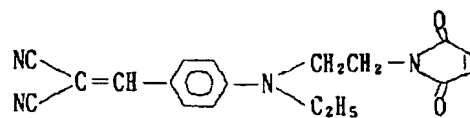
III-35



[0108]

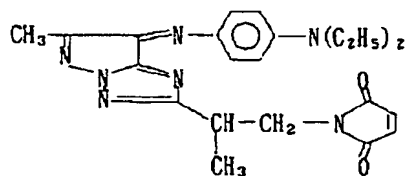
[化48]

47
III-36

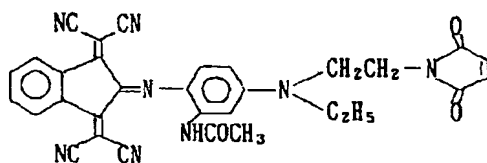


48

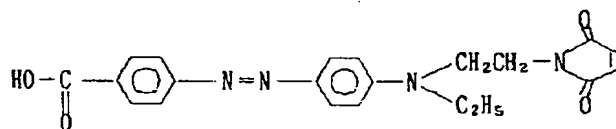
III-37



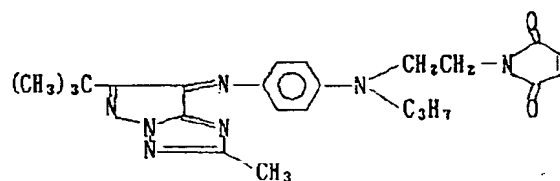
III-38



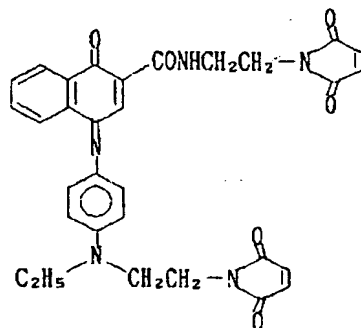
III-39



III-40



III-41



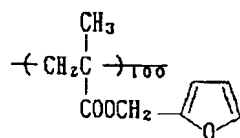
【0109】以下に本発明に用いられる一般式 (IV) で表わされる重合単位を少なくとも一つ有する高分子重合体の具体例を示す。

【0110】
【化49】

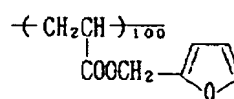
49

50

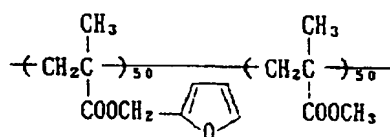
IV-1



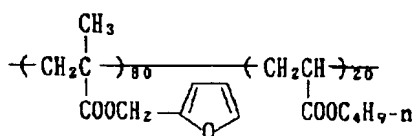
IV-2



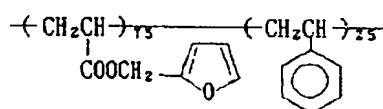
IV-3



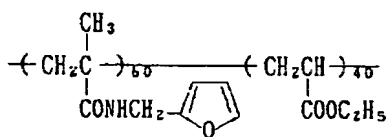
IV-4



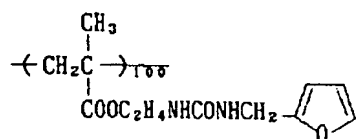
IV-5



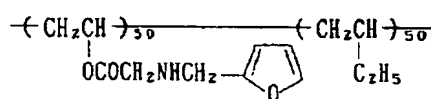
IV-6



IV-7

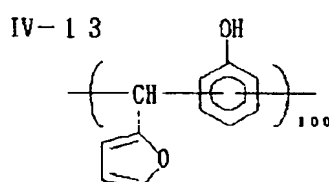
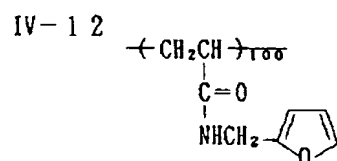
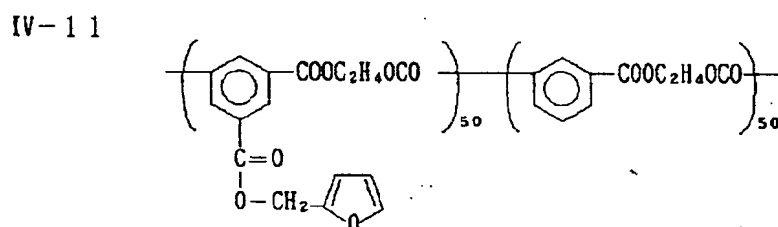
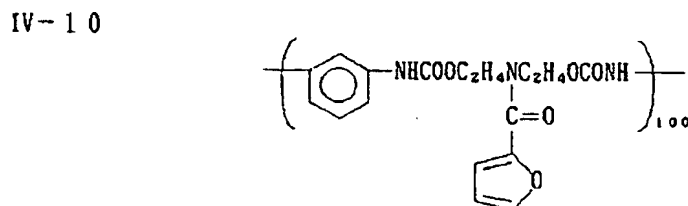
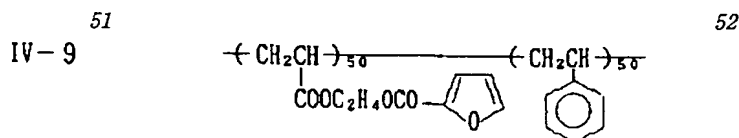


IV-8



【0111】

40 【化50】



【0112】これまでにAとして、色素の例のみを挙げたが、赤外吸収化合物、紫外吸収化合物、退色防止化合物などの機能性化合物を色素に代って用いてもよい。またこれまでにジエン部、又はジエノフィル部について炭素骨格の例のみを挙げたがヘテロ原子（N、S、Oが好ましい）を含むいわゆるヘテロディールス・アルダー反応を行なうジエン部又はジエノフィル部を有する色素又は化合物を用いてもよい。

【0113】以下に本発明の色素の合成例を示す。

合成例1. 色素I-1の合成

1-1. 中間体 2-(N-フルフリルカルバモイル)-1-ナフトールの合成 2-フェノキシカルボニル-1-ナフトール5.3g、フルフリルアミン6.0gおよびアセトニトリル25mlを2時間加熱還流した。室温に放冷後これへかきまぜながら水を20ml徐々に加えた。析出した結晶を濾取し、目的物4.0gを得た。

1-2. 色素I-1の合成

上記で得た中間体2.0g、酢酸エチル120ml、イソプロパノール60ml、10%炭酸ナトリウム水溶液、およびp-(N,N-ジエチル)アニリン・硫酸塩2.2gを室温下かきまぜ、これへ、過硫酸アンモニウム5.7gを5分間かけて加えた。20分間反応させた後、酢酸エチル層を分液した。ロータリーエバポレータで酢酸エチル溶液を約20mlまで減圧濃縮した。これへメタノール100ml加え室温下1時間かきまぜた。析出した結

晶を濾取し、mp134~5℃目的物2.6gを得た。

【0114】合成例2. 色素IV-1の合成

2-1. 中間体 N-エチル-N-[2-(1-マレイミド)エチル]-m-トルイジンの合成

N-エチル-N-(2-アミノエチル)-m-トルイジン14.7gおよびトルエン300mlを80~90℃に保つように加熱攪拌した。これへ、無水マレイン酸およびトルエン60mlからなる溶液を1時間かけて滴下した。浴温を上げてトルエンを2時間かけて徐々に留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒ヘキサン、酢酸エチル1:1）で精製し、30.5gの目的物を得た。

2-2. 色素IV-1の合成

アニリン0.93g、水10mlおよび塩酸2.5mlをかきまぜながら氷浴で冷やし、これへ、亜硝酸ナトリウム0.69g徐々に加えた後20分間反応させてジアゾニウム塩溶液を合成した。2-1で得た中間体2.58g、メタノール150mlおよび酢酸ナトリウム4.91gをかきまぜながら氷浴で10℃以下に冷やし、これへ上記ジアゾニウム塩溶液全量を加えた。10分間反応させた後、析出した結晶を濾取した。これをアセトニトリルより再結晶して、mp134~5℃の目的物2.3gを得た。

【0115】以下に本発明の高分子重合体の合成例を示す。

合成例3 高分子重合体IV-1の合成

3-1 モノマーの合成

塩化カルシウム乾燥管、攪拌器を装着した1リットル三ツ口フラスコにフリフリルアルコール196g(2モル)、アセトニトリル500ml及びピリジン178ml(2.2モル)を加え、氷冷下攪拌しながらメタクリルクロライド215ml(2.2モル)を2時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、室温下で30分間攪拌を続けたのち、酢酸エチルで抽出し、稀塩酸、のち食塩水にて洗浄した。酢酸エチル層を分液し無水硫酸ソーダで乾燥後、酢酸エチルを減圧留去した。少量の重合禁止剤を加え、油状物を単蒸留にて精製した。沸点72~75℃/1~1.5mmHg。無色透明液状のメタクリル酸フルフリルエステル208g(収率63%)を得た。

3-2 ポリマーの合成

3-1で得たモノマー116g(0.7モル)、メチルエチルケトン450mlを攪拌器を装着した三ツ口フラスコに加え、素素気流下攪拌しながら65℃に昇温した。開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.74g(1モル%)を加え4時間攪拌した。更に、開始剤0.17gを加えて1時間攪拌した。室温に冷却後、n-ヘキサン4リットルに攪拌しながら滴下して、再沈殿精製した。濾取し、室温下で乾燥して、白色粉末状のポリフルフリルメタクリレート117g(収率99.5%)を得た。

【0116】本発明の熱移行性色素は、支持体上の色素供与層に含有させられ、熱転写色素供与材料とされ、熱転写方式の画像形成に用いられる。次に本発明の熱移行性色素を熱転写方式の画像形成に用いた場合について、以下に詳しく述べる。通常フルカラーの画像を構成するためには、イエロー、マゼンタ、シアン3色の色素が必要である。同一の色について、本発明の色素と従来公知の色素とを混合して使用してもよい。また本発明の色素の2種以上を同一の色として混合して使用してもよい。また本発明の色素を1色又は2色に用い、他の2色又は1色を従来公知の色素を用いてフルカラー画像形成してもよい。

【0117】本発明の熱移行性色素の使用法について述べる。熱転写色素供与材料はシート状または連続したロール状もしくはリボン状で使用できる。イエロー、マゼンタ、シアンの各色素は、通常各々独立な領域を形成するように支持体上に配置される。例えば、イエロー色素領域、マゼンタ色素領域、シアン色素領域を面順次もしくは線順次に一つの支持体上に配置する。また、上記のイエロー色素、マゼンタ色素、シアン色素を各々別々の支持体上に設けた3種の熱転写色素供与材料を用意し、これらから順次一つの熱転写受像材料に色素の熱転写を行うこともできる。本発明の色素は、各々バインダー樹脂と共に適当な溶剤に溶解または分散させて支持体上に塗布するか、あるいはグラビア法などの印刷法により支

持体上に印刷することができる。これらの色素を含有する色素供与層の厚みは乾燥膜厚で通常約0.2~5μm、特に0.4~2μmの範囲に設定するのが好ましい。色素の塗布量は0.03~5g/㎡、好ましくは0.1~1.0g/㎡である。

【0118】上記の色素と共に用いるバインダー樹脂としては、このような目的に従来公知であるバインダー樹脂のいずれも使用することができ、通常耐熱性が高く、しかも加熱された場合に色素の移行を妨げないものが選択される。例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂(例えばポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリスチレン-2-アクリロニトリル)、ポリビニルピロリドンを始めとするビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂(例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体)、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイド、セルロース系樹脂(例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート水素フタレート、酢酸セルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリアセテート)、ポリビニルアルコール系樹脂(例えばポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラールなどの部分ケン化ポリビニルアルコール)、石油系樹脂、ロジン誘導体、クマロン-インデン樹脂、テルペン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン)などが用いられる。本発明においてこのようなバインダー樹脂は、例えば色素100重量部当たり約20~600重量部の割合で使用するのが好ましい。本発明において、上記の色素およびバインダー樹脂を溶解または分散するためのインキ溶剤としては、従来公知のインキ溶剤がいずれも使用できる。

【0119】熱転写色素供与材料の支持体としては従来公知のものがいずれも使用できる。例えばポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、グラシン紙、コンデンサー紙、セルロースエステル、弗素ポリマー、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリスルホン、セロファン等が挙げられる。熱転写色素供与材料の支持体の厚みは、一般に2~30μmである。必要に応じて下塗り層を付与してもよい。また、親水性のポリマーよりなる色素拡散防止層を支持体と色素供与層の中間に設けてもよい。これによって転写濃度が一層向上する。また、サーマルヘッドが色素供与材料に粘着するのを防止するためにスリッピング層を設けてもよい。このスリッピング層はポリマーバインダーを含有したあるいは含有しない潤滑物質、例えば界面活性剤、固体あるいは液体潤滑剤またはこれらの混合物から構成される。色素供与材料には背面より印字す

るときにサーマルヘッドの熱によるスティッキングを防止し、滑りをよくする意味で、支持体の色素供与層を設けない側にスティッキング防止処理を施すのがよい。例えば、①ポリビニルブチラル樹脂とイソシアネートとの反応生成物、②リン酸エステルアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、および③充填剤を主体とする耐熱スリップ層を設けるのがよい。ポリビニルブチラル樹脂としては分子量が6万〜20万程度で、ガラス転移点

10 80〜110℃であるもの、またイソシアネートとの反応サイトが多い観点からビニルブチラル部分の重量%が15〜40%のものがよい。リン酸エステルアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩としては東邦化学製のガファックRD720などが用いられ、ポリビニルブチラル樹脂に対して1〜50重量%、好ましくは10〜40重量%程度用いるとよい。耐熱スリップ層は下層に耐熱性を伴うことが望ましく、加熱により硬化する合成樹脂とその硬化剤の組合せ、例えばポリビニルブチラルと多価イソシアネート、アクリルポリオールと多価イソシアネート、酢酸セルロースとチタンキレート剤、もしくはポリエステルと有機チタン化合物などの組合せを塗布により設けるとよい。色素供与材料には色素の支持体方向への拡散を防止するための親水性バリアー層を設けることもある。親水性の色素バリアー層は、意図する目的に有用な親水性物質を含んでいる。一般に優れた結果がゼラチン、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(イソプロピルアクリルアミド)、メタクリル酸ブチルグラフトゼラチン、メタクリル酸エチルグラフトゼラチン、モノ酢酸セルロース、メチルセルロース、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(ビニルアルコール)とポリ(酢酸ビニル)との混合物、ポリ(ビニルアルコール)とポリ(アクリル酸)との混合物またはモノ酢酸セルロースとポリ(アクリル酸)との混合物を用いることによって得られる。特に好ましいものは、ポリ(アクリル酸)、モノ酢酸セルロースまたはポリ(ビニルアルコール)である。色素供与材料には下塗り層を設けてもよい。本発明では所望の作用をすればどのような下塗り層でもよいが、好ましい具体例としては、(アクリロニトリル/塩化ビニリデン/アクリル酸)共重合体(重量比14:80:6)、(アクリル酸ブチル/メタクリル酸-2-アミノエチル/メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル)共重合体(重量比30:20:50)、線状/飽和ポリエステル例えばポスティック7650(エムハート社、ポスティック・ケミカル・グループ)または塩素化高密度ポリ(エチレン-トリクロロエチレン)樹脂が挙げられる。下塗り層の塗布量には特別な制限はないが、通常0.1〜2.0g/m²の量で用いられる。本発明においては、熱転写色素供与材料を熱転写受像材料と重ね合わせ、いずれかの面から、好ましくは熱転写色素供与材料の裏面から、例えばサーマルヘッド等の加熱手段により

画像情報に応じた熱エネルギーを与えることにより、色素供与層の色素を熱転写受像材料に加熱エネルギーの大小に応じて転写することができ、優れた鮮明性、解像性の階調のあるカラー画像を得ることができる。また褪色防止剤も同様にして転写できる。加熱手段はサーマルヘッドに限らず、レーザー光(例えば半導体レーザー)、赤外線フラッシュ、熱ペンなどの公知のものが使用できる。レーザーを用いるシステムでは、熱転写色素供与材料は、レーザー光を強く吸収する材料を含有することが好ましい。熱転写色素供与材料にレーザー光を照射すると、この吸収性材料が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、すぐ近くの色素にその熱を伝達し、色素は熱転写受像材料に転写される温度(熱移行温度)まで加熱される。この吸収性材料は色素の下部に層を成して存在し、及び/又は色素と混合される。レーザービームは元の画像の形状及び色を表す電気信号で変調され、元の対象の色を再構成するため熱転写色素供与材料上に存在する必要がある領域の色素のみが加熱されて熱移行する。本プロセスの更に詳しい説明は、英国特許2,083,726A号に記載されている。英国特許2,083,726A号に、そのレーザーシステム用として開示されている吸収性材料は炭素である。

【0120】本発明において、熱転写色素供与材料は熱転写受像材料と組合せることにより、熱印字方式の各種プリンターを用いた印字、ファクシミリ、あるいは磁気記録方式、光磁気記録方式、光記録方式等による画像のプリント作成、テレビジョン、CRT画面からのプリント作成等に利用できる。熱転写記録方法の詳細については、特開昭60-34895号の記載を参照できる。本発明の好ましい実施態様では、熱転写色素供与材料はポリエチレンテレフタレート支持体上にシアン色素、マゼンタ色素およびイエロー色素を逐次繰返し領域で塗布したものからなり、前記熱転写工程を各色素毎に逐次実施して三色の転写画像を形成する。勿論、この熱転写工程を単色で実施した際には、モノクロームの転写画像が得られる。熱転写色素供与材料から熱転写受像材料に色素を熱転写するのに、アルゴンやクリプトンのようなイオンガスレーザー、銅、金およびカドミウムのような金属蒸気レーザー、ルビーやYAGのような固体レーザー、又は750〜870nmの赤外域で放出するガリウム-ヒ素のような半導体レーザー等の数種のレーザーが使用できる。しかしながら実際的には、小型、低コスト、安定性、信頼性、耐久性及び変調の容易さの点で半導体レーザーが有利である。

【0121】本発明の熱転写色素供与材料と組合わせて用いられる熱転写受像材料は支持体上に色素供与材料から移行してくる色素を受容する受像層を設けたものである。この受像層は、印字の際に熱転写色素供与材料から移行してくる熱移行性色素を受け入れ、熱移行性色素が染着する働きを有している熱移行性色素を受容しうる物

質を単独で、またはその他のバインダー物質とともに含んでいる厚み0.5~50 μ m程度の被膜であることが好ましい。熱移行性色素を受容しうる物質の代表例であるポリマーとしては次のような樹脂が挙げられる。

【0122】(イ) エステル結合を有するもの

テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸などのジカルボン酸成分（これらのジカルボン酸成分にはスルホン酸基、カルボキシル基などが置換していてもよい）と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールAなどの縮合により得られるポリエステル樹脂：ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレートなどのポリアクリル酸エステル樹脂またはポリメタクリル酸エステル樹脂：ポリカーボネート樹脂：ポリ酢酸ビニル樹脂：スチレンアクリレート樹脂：ビニルトルエンアクリレート樹脂など。具体的には特開昭59-101395号、同63-7971号、同63-7972号、同63-7973号、同60-294862号に記載のものが挙げることができる。また、市販品としては東洋紡製のバイロン290、バイロン200、バイロン280、バイロン300、バイロン103、バイロンGK-140、バイロンGK-130、花王製のATR-2009、ATR-2010などが使用できる。

(ロ) ウレタン結合を有するもの

ポリウレタン樹脂など。

(ハ) アミド結合を有するもの

ポリアミド樹脂など。

(ニ) 尿素結合を有するもの

尿素樹脂など。

(ホ) スルホン結合を有するもの

ポリスルホン樹脂など。

(ヘ) その他極性の高い結合を有するもの

ポリカプロラクトン樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂など。

上記のような合成樹脂に加えて、これらの混合物あるいは共重合体なども使用できる。また、特開平1-188391号および同3-83685号に記載の塩基性化合物及び/又は媒染剤を用いることもできる。

【0123】本発明の高分子重合体は、これら上記のポリマーと混合して使用することも、又これら上記のポリマーの全部を置き換えて使用することもできる。本発明重合体とこれら上記のポリマーとの混合比率は好ましくは本発明重合体が20%以上100%以下（重量比、以下同じ）であり、更に好ましくは50%以上100%以下である。本発明の高分子重合体は、これら上記のポリマーと全く同様の既に公知の方法で、受像材料の受像層とすることができる。この方法については、例えば特開平5-162468号、同5-162473号、同5-

104865号、特公平5-30397号に詳細に記載されている。

【0124】熱転写受像材料中、特に受像層中には、熱移行性色素を受容しうる物質として、または色素の拡散助剤として高沸点有機溶剤または熱溶剤を含有させることができる。高沸点有機溶剤および熱溶剤の具体例としては特開昭62-174754号、同62-245253号、同61-209444号、同61-200538号、同62-8145号、同62-9348号、同62-30247号、同62-136646号に記載の化合物を挙げることができる。熱転写受像材料の受像層は、熱移行性色素を受容しうる物質を水溶性バインダーに分散して担持する構成としてもよい。この場合に用いられる水溶性バインダーとしては公知の種々の水溶性ポリマーを使用しうるが、硬膜剤により架橋反応しうる基を有する水溶性のポリマーが好ましい。受像層は2層以上の層で構成してもよい。その場合、支持体に近い方の層にはガラス転移点の低い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤や熱溶剤を用いて色素に対する染色性を高めた構成にし、最外層にはガラス転移点のより高い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤や熱溶剤の使用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで表面のベタツキ、他の物質との接着、転写後の他の物質への再転写、熱転写色素供与材料とのブロッキング等の故障を防止する構成にすることが望ましい。受像層の厚さは全体で0.5~50 μ m、特に3~30 μ mの範囲が好ましい。2層構成の場合最外層は0.1~2 μ m、特に0.2~1 μ mの範囲にするのが好ましい。

【0125】熱転写受像材料は、支持体と受像層の間に中間層を有してもよい。中間層は構成する材質により、クッション層、多孔層、色素の拡散防止層のいずれか又はこれらの2つ以上の機能を備えた層であり、場合によっては接着剤の役目も兼ねている。色素の拡散防止層は、特に熱移行性色素が支持体に拡散するのを防止する役目を果たすものである。この拡散防止層を構成するバインダーとしては、水溶性でも有機溶剤可溶性でもよいが、水溶性のバインダーが好ましく、その例としては前述の受像層のバインダーとして挙げた水溶性バインダー、特にゼラチンが好ましい。多孔層は、熱転写時に印加した熱が受像層から支持体へ拡散するのを防止し、印加された熱を有効に利用する役目を果たす層である。熱転写受像材料を構成する受像層、クッション層、多孔層、拡散防止層、接着層等には、シリカ、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライト、酸化亜鉛、リトポン、酸化チタン、アルミナ等の微粉末を含有させてもよい。熱転写受像材料に用いる支持体は転写温度に耐えることができ、平滑性、白色度、滑り性、摩擦性、帯電防止性、転写後のへこみなどの点で要求を満足できるものならばどのようなものでも使用できる。

例えば、合成紙（ポリオレフィン系、ポリスチレン系などの合成紙）、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂またはエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙、セルロース繊維紙、ポリオレフィンコート紙（特にポリエチレンで両側を被覆した紙）などの紙支持体、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレンメタクリレート、ポリカーボネート等の各種のプラスチックフィルムまたはシートとこのプラスチックに白色反射性を与える処理をしたフィルムまたはシート、また上記の任意の組合せによる積層体も使用できる。

【0126】透過観察用の受像材料の支持体としては熱転写処理に耐える程度の耐熱性と、転写画像が観察できる程度の透明性を有していれば、一般に知られている支持体が用いられる。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリスチレン、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／ビニルアルコール共重合体、アイオノマー、アセチルセルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンサルフォンポリエステルスルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート等の樹脂フィルムが用いられる。透明性、屈曲性、耐熱性等を考慮した場合、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等のフィルムが好ましい。なかでもポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートのフィルムが特に好ましい。これらの樹脂フィルムは単独で用いてもよいし、積層フィルムの形で使用してもよい。これらの支持体の厚みは通常25 μ m～300 μ m、好ましくは75 μ m～200 μ m程度である。

【0127】熱転写受像材料には蛍光増白剤を用いてもよい。その例としては、K. Veenkataraman編「The Chemistry of Synthetic Dyes」第V巻第8章、特開昭61-143752号などに記載されている化合物を挙げることができる。より具体的には、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ピフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリル系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物、2,5-ジベンゾオキサゾールチオフェン系化合物などが挙げられる。蛍光増白剤は褪色防止剤と組み合わせて用いることができる。本発明において、熱転写色素供与材料及熱転写受像材料との離型性を向上させるために、色素供与材料及び／又は受像材料を構成する層中、特に好ましくは両方の材料が接触する面に当たる最外層に離型剤を含有させるのが好ましい。離型剤としては、ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロンパウダー等の固形あるいはワックス状物質：弗素系、リン酸エステル系等の界面活性剤：パラフィン系、シリコン系、弗素系のオイル

類等、従来公知の離型剤がいずれも使用できるが、特にシリコンオイルが好ましい。シリコンオイルとしては、無変性のもの以外にカルボキシ変性、アミノ変性、エポキシ変性等の変性シリコンオイルを用いることができる。その例としては、信越シリコン（株）発行の「変性シリコンオイル」技術資料の6～18B頁に記載の各種変性シリコンオイルを挙げることができる。有機溶剤系のバインダー中に用いる場合は、このバインダーの架橋剤と反応しうる基（例えばイソシアネートと反応しうる基）を有するアミノ変性シリコンオイルが、また水溶性バインダー中に乳化分散して用いる場合は、カルボキシ変性シリコンオイル（例えば信越シリコン（株）製：商品名KF-100T）が有効である。

【0128】本発明に用いる熱転写色素供与材料及熱転写受像材料を構成する層は硬膜剤によって硬化されていてもよい。有機溶剤系のポリマーを硬化する場合には、特開昭61-199997号、同58-215398号等に記載されている硬膜剤が使用できる。ポリエステル樹脂に対しては特にイソシアネート系の硬膜剤の使用が好ましい。水溶性ポリマーの硬化には、米国特許第4,678,739号第41欄、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号等に記載の硬膜剤が使用に適している。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N,N'-エチレンビス（ビニルスルホン）アセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、あるいは高分子系硬膜剤（特開昭62-234157号などに記載の化合物）が挙げられる。

【0129】熱転写色素供与材料及熱転写受像材料には褪色防止剤を用いてもよい。褪色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クマラン系化合物、フェノール系化合物（例えばヒンダードフェノール類）、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物がある。また、特開昭61-159644号記載の化合物も有効である。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物（米国特許第3,533,794号など）、4-チアゾリドン系化合物（米国特許第3,352,681号など）、ベンゾフェノン系化合物（特開昭56-2784号など）、その他特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88256号等に記載の化合物がある。また、特開昭62-260152号記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。金属錯体としては、米国特許第4,241,155号、同第4,245,018号第3～36欄、同第4,254,195号第3～8欄、特開昭62-174741号、同61-8

8256号(27)～(29)頁、特開平1-7556号、特開昭63-199248号等に記載されている化合物がある。有用な褪色防止剤の例は特開昭62-215272号(125)～(137)頁に記載されている。受像材料に転写された色素の褪色を防止するための褪色防止剤は予め受像材料に含有させておいてもよいし、色素供与材料から転写させるなどの方法で外部から受像材料に供給するようにしてもよい。上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせ使用してもよい。

【0130】熱転写色素供与材料や熱転写受像材料の構成層には塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現象促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。例えば、サポニン(ステロイド系)、アルキレンオキシサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミンまたはアミド類、シリコーンのポリエチレンオキシサイド付加物類)、グリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤：アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのカルボキシ基、スルホ基、フォスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン性界面活性剤：アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸あるいはリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類などの両性界面活性剤：アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、および脂肪族あるいは複素環を含むフォスフォニウムあるいはスルホニウム塩類などのカチ*

熱転写色素供与層塗液

色素I-1	4 g
ポリビニルブチラール樹脂(デンカブチラール5000-A:電気化学製)	
	4 g
メチルエチルケトン	40 ml
トルエン	40 ml
ポリイソシアネート(タケネートD110N:武田薬品製)	0.2 ml

本発明色素I-1に代え、他の本発明色素、又は比較色素A又はBを用いて同様に熱転写色素供与材料

熱転写色素供与材料
(2)

*オン性界面活性剤を用いることができる。これらの具体例は特開昭62-173463号、同62-183457号等に記載されている。また、熱移行性色素を受容する物質、離型剤、褪色防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤その他の疎水性化合物を水溶性バインダー中に分散する際には、分散助剤として界面活性剤を用いるのが好ましい。この目的のためには、上記の界面活性剤の他に、特開昭59-157636号の37～38頁に記載の界面活性剤が特に好ましく用いられる。

10 【0131】熱転写色素供与材料や熱転写受像材料の構成層には、スベリ性改良、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8～17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。熱転写色素供与材料や熱転写受像材料にはマット剤を用いることができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフィンまたはポリメタクリレートなどの特開昭61-88256号(29)頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭63-274944号、同63-274952号記載の化合物がある。

【0132】

【実施例】以下に本発明の詳細な実施例を示す。ただし本発明の熱転写材料は以下に示す実施例に限られるものではない。

30 【0133】実施例1

(熱転写色素供与材料の作製) 片面に熱硬化アクリル樹脂からなる耐熱滑性層を設けた厚さ5.5μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体とし、この支持体の耐熱滑性層を設けた側と反対の側に下記組成の熱転写色素供与層塗液をワイヤーバーコーティングにより、乾燥後の厚みが0.8μmとなるように塗布形成して熱転写色素供与材料(1)を得た。

【0134】

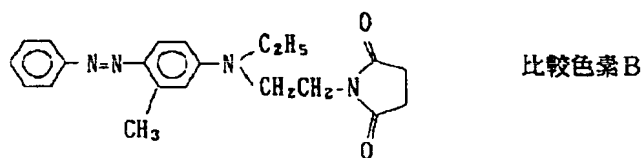
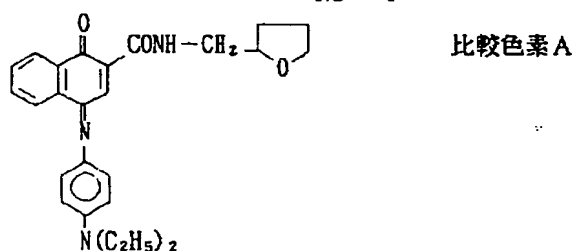
(2)～(15)を作製した。

色素
本発明色素I-2

(3)	"	I-3
(4)	"	I-18
(5)	"	I-24
(6)	"	I-28
(7)	"	I-47
(8)	比較色素A	
(9)	本発明色素 III-1	
(10)	III-19	
(11)	III-18	
(12)	III-20	
(13)	III-2	
(14)	III-10	
(15)	比較色素B	

【0135】

* * 【化51】



【0136】 (熱転写受像材料の作製) 140 μmの紙の両面に30 μm、33 μmの厚みにポリエチレンをラミネートしたレジンコート紙を用意し、30 μmの厚みにラミネートされた面の下記組成の断熱層用塗液をワイ※

30※ヤーバーコーティングにより乾燥時の厚みが10 μmとなるように塗布し、100℃のオープン中で10分間乾燥して熱転写受像材料(1)を得た。

【0137】

受像層用塗液

本発明高分子重合体IV-1	15 g
ポリエーテル変成シリコンオイル (SH-3771:東レダウコーニング製)	1 g
ポリイソシアネート (KP-90:大日本インキ製)	3 g
メチルエチルケトン	85 ml
トルエン	85 ml

本発明高分子重合体IV-1に代えて下記の本発明高分子重合体又はそれらとポリエステル樹脂(バイロン200:東洋紡製以下、同じ)との混合、又はポリエステル

樹脂単独を用いて同様にして熱転写受像材料(2)~(16)を作製した。

【0138】

熱転写受像材料

本発明高分子重合体(混合率)

(2)	IV-1	(75%)
(3)	"	(50%)
(4)	IV-2	(100%)
(5)	"	(50%)
(6)	IV-3	(100%)
(7)	IV-12	(100%)

- (8) " (40%)
 (9) IV-4 (100%)
 (10) II-1 (100%)
 (11) " (70%)
 (12) " (40%)
 (13) II-2 (100%)
 (14) II-3 (100%)
 (15) " (50%)
 (16) ポリエステル樹脂単独

上記のようにして得られた熱転写色素供与材料と熱転写受像材料とを色素供与層と受像層が接するようにして重ね合わせ、熱転写色素供与材料の支持体側からサーマルヘッドを使用し、サーマルヘッドの出力0.25W/ドット、パルス巾0.15~15msec、ドット密度6ドット/mmの条件で熱印加をおこない、熱転写受像材料の受像層に色素を像様に染着させた。このとき得られた記録済の熱転写受像材料の、濃度が飽和している部分(Dmax)を反射濃度測定機、X Rite・ステータスAフィルターを用いて色像の反射濃度を測定した。また得られた画像を80℃オープン中に1週間保存し、保存後の像のにじみを目視で判定した。判定基準は、像が保存前とほとんど変化しないものを○、少しにじむものを△、非常に*

10*にじんでばけるものを×とした。以上の試験の結果を表1および表2に示した。

【0139】更に記録済の受像材料の最高濃度部分を、使用前の受像シートの表面及び裏面と重ね、受像材料が完全に重なる様に3g/cm²の重りをのせ、60℃のオープンに1週間放置した後で色移りの程度を観察した。判定基準は、画像の10%以下の面に色移りが生じたものを○、画像の50%以下の面に色移りが生じたものを△、全面に色移りが生じたものを×で表示した。結果を下記表1および表2に示した。

20 【0140】

【表1】

番号		熱転写色素供与材料	熱転写受像材料	高温保存後の像のにじみ	表面への色移り	裏面への色移り
1	本発明	(1) 本発明色素I-1	(10) 本発明重合体II-1 (100%)	○	○	○
2	"	(2) " I-2	(10) " (")	○	○	○
3	"	(3) " I-3	(10) " (")	○	○	○
4	"	(4) " I-18	(10) " (")	○	○	○
5	"	(5) " I-24	(10) " (")	○	○	○
6	"	(6) " I-28	(10) " (")	○	○	○
7	"	(7) " I-47	(10) " (")	○	○	○
8	比較	(8) 比較色素A	(10) " (")	×	×	×
9	本発明	(1) 本発明色素I-1	(11) " (70%)	○	○	○
10	"	(1) "	(12) " (40%)	○	△	△
11	"	(1) "	(13) " II-2 (100%)	○	○	○
12	"	(1) "	(14) " II-3 (100%)	○	○	○
13	"	(1) "	(15) " " (50%)	○	○	○
14	比較	(1) "	(16) ポリエステル樹脂	×	×	×
15	本発明	(7) " I-47	(13) 本発明重合体II-2 (100%)	○	○	○

【0141】

【表2】

番号		熱転写色素供与材料	熱転写受像材料	高温保存後の 像のにじみ	表面への 色移り	裏面への 色移り
16	本発明	(9) 本発明色素 III-1	(1) 本発明重合体IV-1 (100%)	○	○	○
17	"	(10) " III-19	(1) " (")	○	○	○
18	"	(11) " III-18	(1) " (")	○	○	○
19	"	(12) " III-20	(1) " (")	○	○	○
20	"	(13) " III-2	(1) " (")	○	○	○
21	"	(14) " III-10	(1) " (")	○	○	○
22	比較	(15) 比較色素B	(1) " (")	×	×	×
23	本発明	(9) 本発明色素 III-1	(2) " (75%)	○	○	○
24	"	(9) "	" (50%)	○	○	○
25	"	(9) "	" IV-2 (100%)	○	△	△
26	"	(9) "	" " (50%)	○	○	○
27	"	(9) "	" IV-3 (50%)	○	○	○
28	"	(9) "	" IV-12 (100%)	○	○	○
29	"	(9) "	" " (40%)	○	△	△
30	"	(9) "	" IV-4 (100%)	○	○	○
31	比較	(9) "	(16) ポリエステル樹脂	×	×	×
32	本発明	(10) " III-19	(6) 本発明重合体IV-3 (100%)	○	○	○
33	"	(10) " III-20	(7) " IV-12 (100%)	○	○	○
34	"	(10) " III-10	(4) " IV-2 (100%)	○	○	○

【0142】表1および表2より明らかなように、本発明の色素を色素供与材料に用い、本発明の高分子重合体を受像材料に用いると、転写画像の高温保存後のにじみが少なく、かつ、未転写受像材料表面又は裏面への色移りが少ないことが分かる。

【0143】

【発明の効果】本発明の色素を色素供与材料に用い、本発明の高分子重合体を受像材料に用いることにより、高温保存時の画像の安定性に優れた転写画像が得られ、又、未転写受像材料に接触させても色汚れを起こさない転写画像が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 白井 英夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内